

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY

Pour obtenir le grade

DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

M. ANDRE ROYNETTE

Tome II

1ère THESE.- CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FUSION
PASSAGERE DES CHARBONS LORRAINS

2ème THESE.- PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

1957

Présidents

MM. GUERIN
LONGCHAMBON

Examineurs

AUBRY
BARRIOL
BOLFA
MOUSSU représentant
SABATIER





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547426_0016

- Chapitre huitième -

—oOo—

Caractéristiques numériques des Charbons Lorrains

—oOo—

ERRATA

Toutes les chaleurs ont été indiquées par erreur de copie en Kcal, les compter en calorie.

Erreur de pagination page 310 à partir de D hydrogène cokéfiant - décaler d'une dizaine.

Pages	Paragraphes	Lignes	
204	2°/	3	a le signe opposé à celui du polynôme
206			dans la 9ème loi : 0,04
215	1°/		dans la 3ème équation de la dégénérescence ce sont deux signes +
217	2	2	Appendice VII (page 248)
259			35ème énoncé: sous la pression P
264	2	3	que fonction de B
267	6	6	l'intérêt de distinguer les phénomènes
268	3		3ème équation: dans le membre du milieu il manque la fonction "phi" au numérateur
281	6	3	ce facteur <u>croit</u> (tableau XVIII)
290	5°/	1	raisonnons comme à la page 228
292	2		dans l'équation avec la 51ème énoncé y_0 est dans le crochet
296			graphique 83, en abscisses: flambant sec

A.- PARAMETRES DE STRUCTURE -
PARAMETRES DE PYROLYSE -
PARAMETRES DE FUSION PASSAGERE -

Pour caractériser un charbon d'après tout ce que nous venons de voir, nous avons cinq paramètres dits paramètres de structure, à savoir :

- N - nombre de micelles (ou groupements essentiellement aromatiques) dans l'unité de volume
- ε - dimension linéaire moyenne de ces micelles ayant le volume ε^3
- G - nombre de chaînes (ou associations essentiellements aliphatiques) liant les micelles -ou à l'état semi-libre - dans l'unité de volume
- ρ - dimension linéaire moyenne de ces chaînes ayant l'encombrement ρ
- ρ - coefficient relatif à ces chaînes, il est introduit par les multipliateurs de Lagrange, nous en verrons au cours de ce chapitre la signification.

Ces 3 nombres et 2 longueurs sont dits "de structure" en ce sens qu'ils sont indépendants de la façon dont est traité le charbon.

Pour décrire la première phase de la transformation pyrogénée, il faut énumérer :

- T_1 - température absolue à laquelle se rompt la 1ère chaîne
- θ_2 - température (ayant pour origine T_1) à laquelle se rompt la dernière chaîne
- C - coefficient de proportionnalité liant la quantité de matières volatiles issues des chaînes à leur nombre et à leur température de rupture (revoir à la page 88)
- γ - coefficient de proportionnalitéⁿ mais avec les micelles.

Ces 2 températures et 2 coefficients sont également indépendants de la façon dont est effectuée la fusion passagère, mais sont influencés par les traitements que subit le charbon avant sa fusion (par exemple oxydation). Ils correspondent à la libération et à la destruction finale des micelles ; ils sont appelés "paramètres de pyrolyse".

Enfin la fusion passagère proprement dite est connue par $\theta_m, V, (M/V)_I$ définis à la page 95, ce sont les coordonnées du point d'inflexion - et la pente de la tangente en ce point - du départ des matières volatiles, S, σ les paramètres intrinsèques de la plasticité.

Ces 5 nombres suivent la façon dont se fait la pseudo-fusion, ils dépendent des conditions physiques et de façon plus générale du mélange. Ils sont appelés "paramètres de la fusion passagère".

B.- EXPOSE DES METHODES DE DETERMINATION DE CES PARAMETRES

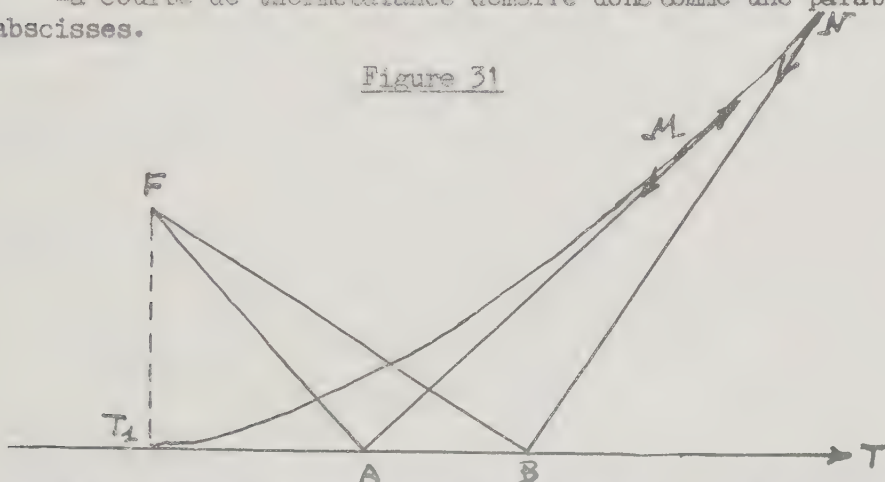
Il est évident qu'il s'agit de se placer dans des conditions expérimentales bien déterminées, à savoir charbon sans mélange, à la pression atmosphériques (sous azote dit de "qualité R"), avec la loi de chauffe 3°/mn.

Par la courbe thermopondérale on déterminera T_i (exprimé en degrés absolus); sa valeur exacte a une certaine importance puisque sert d'origine aux températures θ , or il est difficile d'apprécier exactement où commence la perte de poids. Partons de la formule (11) de la page 89 qui par un développement limité s'écrit très simplement :

$$M_1(\theta) = G C \frac{\theta^2}{\theta_2}$$

La courbe de thermobalance démarre donc comme une parabole tangente aux abscisses.

Figure 31



On prend les intersections A et B avec l'axe des abscisses des tangentes en 2 points M et N de la courbe thermopondérale. En A et B on élève les perpendiculaires aux 2 tangentes respectives. Ces droites se recoupent au foyer F de la parabole (Figure 31), son abscisse est T_1 . Il est bien évident que l'on aura une meilleure précision en ne se contentant pas seulement de 2 points M et N.

Le rapport des 2 formules (15bis) de la page 97 donne immédiatement :

$$p = \frac{2V}{N_f N_f} = \frac{2V}{(MV)_\infty - (MV)_f}$$

où les 3 nombres V , $(MV)_f$, $(MV)_\infty$ sont lisibles sur la courbe thermobalance, d'où le paramètre p .

Sur la courbe de contraction au dilatomètre on repère alors θ_{inf} et, par la formule du 16ème énoncé de la page 136 se déduit θ_2 , intervalle de rupture de chaîne.

Reprenant alors la relation :

$$M_1(\theta) = G_c \frac{\theta^2}{\theta_2}$$

en plusieurs points du début de la courbe thermpondérale on arrive à la valeur du produit G_c .

Connaissant la teneur totale en matières volatiles $(MV)_\infty$ et en utilisant la formule (12) de la page 92 :

$$M_1(\theta_2) = \frac{G_c}{P} \frac{(p\theta_2 - 1)e^{p\theta_2} + 1}{e^{p\theta_2} - 1}$$

on arrive à la valeur de :

$$(60) \quad N_f = (MV)_\infty - \frac{G_c}{P} \left[\frac{p\theta_2 e^{p\theta_2}}{e^{p\theta_2} - 1} - 1 \right]$$

On a vu (page 138) comment obtenir la valeur de la contraction pure ; posons :

$$x = \frac{\epsilon}{\ell}$$

d'après la formule (30) page 132 :

$$x = \frac{1 - \epsilon}{\epsilon}$$

D'autre part :

$$\epsilon = \frac{R G^2}{2}$$

Mais il est évident que le produit du nombre de chaînes dans l'unité de volume par leur longueur moyenne est proportionnel à la quantité de matières volatiles issues des chaînes :

$$G \ell = R' M_1(\theta_2)$$

finalement :

$$\ell = R' \sqrt{\frac{R}{2}} \cdot \frac{M_1(\theta_2)}{\sqrt{\epsilon}}$$

Il est fondamental de noter que jusqu'ici nous n'avons pas choisi notre unité de longueur ; nous l'imposerons alors en choisissant :

$$\sqrt{\epsilon} = \sqrt{R' R}$$

On pourrait philosopher longuement sur ce choix ; contentons-nous seulement de remarquer que :

- a)- toute chaîne de longueur donnée en se détruisant donne une quantité de matières volatiles qui dépendent des fonctions organiques branchées.
- b)- nous relierons donc l'unité de longueur aux fonctions organiques du charbon.

c)- mais comme nous faisons intervenir le coefficient k (défini page 135) cette unité de longueur tient compte également des forces de liaison : on écrit donc en réalité qu'il y a une dépendance étroite entre l'unité de longueur dans la structure de charbon et les forces de liaison dans cette structure, et ceci compte tenu encore des fonctions chimiques.

Bref, nous arrivons à (Formule 11 - page 89)

$$(61) \quad \ell = \frac{M_1(\theta_2)}{\sqrt{\mathcal{E}}} = \frac{Gc}{p\sqrt{\mathcal{E}}} \frac{(\rho\theta_2 - 1)e^{\rho\theta_2} + 1}{e^{\rho\theta_2} - 1}$$

et puisque nous connaissons leur rapport, nous déterminons immédiatement $\mathcal{E}$.

Puisque par définition même

$$N(\mathcal{E} + \ell)^3 = 1$$

la formule de la contraction (30) peut encore s'écrire :

$$\mathcal{E} = \ell N^{1/3}$$

qui donne alors le nombre de micelles dans l'unité de volume :

$$N = \left(\frac{\mathcal{E}}{\ell}\right)^3 = \frac{\mathcal{E}^{3/2}}{[M_1(\theta_2)]^3}$$

et connaissant le produit $N\ell$ calculé précédemment, il est immédiat d'obtenir γ .

Pour les charbons à gonflement en utilisant le produit membre à membre des inégalités du 22ème énoncé (page 150) :

$$g(\theta_m). \varphi(\theta_m) = \frac{p\mathcal{E}^4}{12}$$

où il s'agit du coefficient de la plasticité sphérique (en u^{-1}), si nous utilisons le coefficient de la plasticité cylindrique (en u^{+1}) :

$$g(\theta_m). \varphi(\theta_m) = \frac{p\mathcal{E}^4}{12} u^5(\theta_m)$$

et avec la formule du plastomètre (20) - page 111 :

$$K \frac{g(\theta_m)}{\alpha_0(\theta_m)} = \frac{p\mathcal{E}^2}{12} u^5(\theta_m)$$

et en utilisant le développement de $u(\theta_m)$ de la page 153 (formule 57)

$$(62) \quad \frac{5}{4} \left(1 + 3p\frac{\theta_m}{2}\right) (\mathcal{D}-1)^2 - \frac{5}{2} (\mathcal{D}-1) - \left[\frac{12K}{p\mathcal{E}^2} \frac{g(\theta_m)}{\alpha_0(\theta_m)} \right]^{1/5} = 0$$

qui est une équation du second degré en $\mathcal{D}-1$. On notera de suite qu'elle admet toujours deux racines réelles de signes contraires. La condition que l'une de ces racines soit solution du problème est qu'elle soit dans l'une des aires hachurées de la figure 30 (page 154).

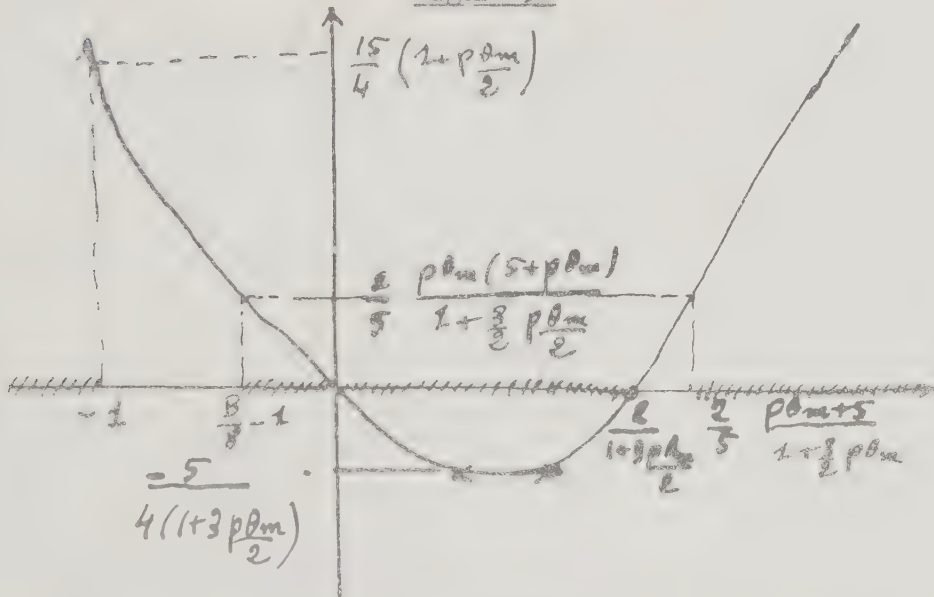
La discussion est graphiquement évidente sur la figure 32 :

$$\left[\frac{12K}{\rho E^2} \frac{q(\theta_m)}{\alpha_0(\theta_m)} \right]^{1/5} < \frac{2}{5} \frac{\rho \theta_m (5 + \rho \theta_m)}{(1 + \frac{3}{2} \rho \theta_m)} \text{ racine positive}$$

$$\frac{2}{5} \frac{\rho \theta_m (5 + \rho \theta_m)}{1 + \frac{3}{2} \rho \theta_m} < \left[\frac{12K}{\rho E^2} \frac{q(\theta_m)}{\alpha_0(\theta_m)} \right]^{1/5} < \frac{15}{4} (1 + \frac{\rho \theta_m}{2}) \text{ racine négative}$$

$$\frac{15}{4} (1 + \frac{\rho \theta_m}{2}) < \left[\frac{12K}{\rho E^2} \frac{q(\theta_m)}{\alpha_0(\theta_m)} \right]^{1/5} \text{ pas de solution acceptable}$$

Figure 32



La connaissance de $\alpha_0 - 1$ conduira à B et D puis à S et σ par applications successives des formules 56bis (page 152), 43 (page 144) et 48bis (page 145).

Comme il doit toujours y avoir une solution, en remplaçant α_0 par $K E^2 \frac{q(\theta)}{\alpha_0(\theta)}$

Vingt-sixième énoncé :

Pour tous les charbons le produit du gonflement pur et de la plasticité cylindrique à cette même température est borné supérieurement

$$q(\theta) \varphi(\theta) < 0,003 \rho E^2 (1 + \frac{\rho \theta}{2})^5$$

C.- EXEMPLE NUMERIQUE

Nous allons mieux comprendre le mécanisme du calcul sur un exemple, soit le Puits VI 20/30. Les calculs ont été menés sur 25 charbons torréfiés répertoriés dans le Tableau I (graphiques et tableaux sont groupés à la fin de ce paragraphe.)

La courbe de thermobalance (Graphique 61) donne immédiatement :

- a)- la température absolue T_i du début du départ des matières volatiles, c'est-à-dire à la rupture des premières chaînes (entre parenthèses est indiquée la température en degrés centésimaux)
- b)- la température θ_m du point d'inflexion, laquelle température a été vue comme étant aussi celle du maximum de gonflement (Au passage il est bon de noter qu'il faut accorder dilatomètre et thermobalance sur plusieurs charbons). Entre parenthèses est indiquée la température en degrés centésimaux.
- c)- la vitesse ν maximum de départ des matières volatiles : pente de la tangente d'inflexion calculée avec des degrés de température en abscisses
- d)- l'ordonnée $(MV)_i$ du point d'inflexion
- e)- la totalité $(MV)_\infty$ des matières volatiles

On a trouvé dans ce cas :

$$\begin{aligned} T_i &= 615^\circ\text{K} \quad (342^\circ\text{C}) \\ \theta_m &= 400^\circ \quad (442^\circ\text{C}) \\ \nu &= 0,00300 \\ (MV)_i &= 0,128 \\ (MV)_\infty &= 0,329 \end{aligned}$$

$$\text{d'où } P = \frac{2 \times 0,003}{0,329 - 0,128} = 0,0298$$

Le tableau II donne les valeurs pour les différents charbons.

Sur la courbe dilatométrique (graphique 62), on repère le point d'inflexion de la contraction soit dans notre cas à 411°C , donc :

$$\theta_{inf} = 411 - 342 = 69$$

$$\theta_z = 69 + \frac{0,6931}{0,0298} = 92 \text{ soit à } 434^\circ\text{C}$$

On fera ensuite le calcul de G_c en plusieurs points de la courbe thermopondérale amplifiée :

température	θ	$M_1(\theta)$	G_c
348	6	0,0002	0,00051
354	12	0,0008	0,00051
357	15	0,0013	0,00053
360	18	0,0019	0,00054
362	20	0,0022	0,00051
364	22	0,0030	0,00057

Pour la dernière valeur il commence à se faire sentir la décomposition des micelles, elle sera éliminée, détermination prise : 0,00052.

Passons alors au calcul de N_f , on trouvera en utilisant la formule (60) page 167 :

$$N_f = 0,329 - \frac{0,00052}{0,098} \left[\frac{0,0298 \times 92}{e^{0,0298 \times 92}} - 1 \right]$$

soit tous calculs faits :

$$N_f = 0,295$$

En d'autres termes dans ce charbon sur 32,9 % de matières volatiles : 29,5 % sont d'origine aromatique et 3,4 % viennent des chaînes aliphatiques. Nous verrons plus loin pourquoi ce charbon à la thermobalance ne donne que 32,9 % de matières volatiles alors qu'en réalité il titre 36,1 % par la méthode Afnor. Il se trouve que le 3,4 % reste cependant vrai.

Dans le tableau III sont groupés pour les 25 charbons étudiés : la température d'inflexion de la contraction, l'étendue θ_2 de l'intervalle de rupture des chaînes (entre parenthèses température en degrés centésimaux de la dernière rupture), les deux caractéristiques des matières volatiles G_c, N_f la dernière colonne contient le pourcentage des M.V. d'origine aliphatique.

Sur le graphique 62 on trouvera la construction permettant de déterminer la contraction pure :

$$G = 37,5 \%$$

et on a vu comment trouver la valeur :

$$\frac{\varepsilon}{e} = \frac{1 - 0,375}{0,375} = 1,66$$

et par la formule (61) page 168 dont nous avons déjà calculé une partie dans la détermination de N_f :

$$e = \frac{0,034}{\sqrt{0,375}} = 0,056$$

$$\varepsilon = 1,66 \times 0,056 = 0,092$$

$$N = \left(\frac{0,375}{0,056} \right)^3 = 300$$

$$f = \frac{0,295}{300} = 0,00099$$

Le tableau IV groupe les 5 valeurs $\ell, \ell', \varepsilon, N, \gamma'$ pour les 25 charbons.

La suite du calcul n'est plus possible que pour les charbons présentant un gonflement à 3°/mn au dilatomètre.

Sur le graphique 62 on détermine le gonflement pur

$$g = 52,0 \%$$

puis au plastomètre la vitesse de rotation à 442°C (en θ_m)

$$\alpha_0(\theta_m) = 4.000$$

On calcule la constante K du plastomètre par la formule trouvée à la page 111 on trouve $K = 137$

L'équation (62) s'écrit pour ce cas traité :

$$\frac{5}{2} \left(1 \times \frac{3}{2} \times 0,0298 \times 100 \right) x^2 - \frac{5}{2} x - \left[\frac{12 \times 137}{1 \times (0,092)^2} \times \frac{0,520}{7,420} \right]^{1/5} = 0$$

soit tous calculs faits :

$$6,85 x^2 - 2,50x - 1,69 = 0$$

de racines : + 0,716 et - 0,349

Pour choisir la racine convenable on détermine les valeurs :

$$\frac{2}{5} \frac{p\theta_m (5 + p\theta_m)}{1 + 3 \frac{p\theta_m}{2}} = \frac{2 \times 2,98 \times 7,98}{5 \frac{(1 + 3 \times 2,98)}{2}} = 1,736$$

$$\frac{15}{4} \left(1 + 3 \frac{p\theta_m}{2} \right) = \frac{15}{4} \left(1 + \frac{2,98}{2} \right) = 9,34$$

La solution est donc : $(1,69 < 1,73 < 9,34)$

$$\mathcal{Q} = 1,716$$

Le tableau V donne les déterminations pour les 25 charbons.

La formule (56bis) de la page 152 s'écrit ici :

$$1 - \mathcal{Q} = - 7,98 \frac{0,716}{2} + \frac{5}{4} \times 5,47 \times (0,716)^2$$

$$\mathcal{Q} = 0,36$$

Ecrivons les formules (43) (page 143)

$$1,716 = 0,36 + \frac{0,72}{\mathcal{D}}$$

$$\mathcal{D} = 0,53$$

$$\mathcal{B} = 0,36 \times 0,53 = 0,19$$

et finalement par les formules (48bis) (page 145)

$$S = - \frac{0,64}{2} = - 0,32$$

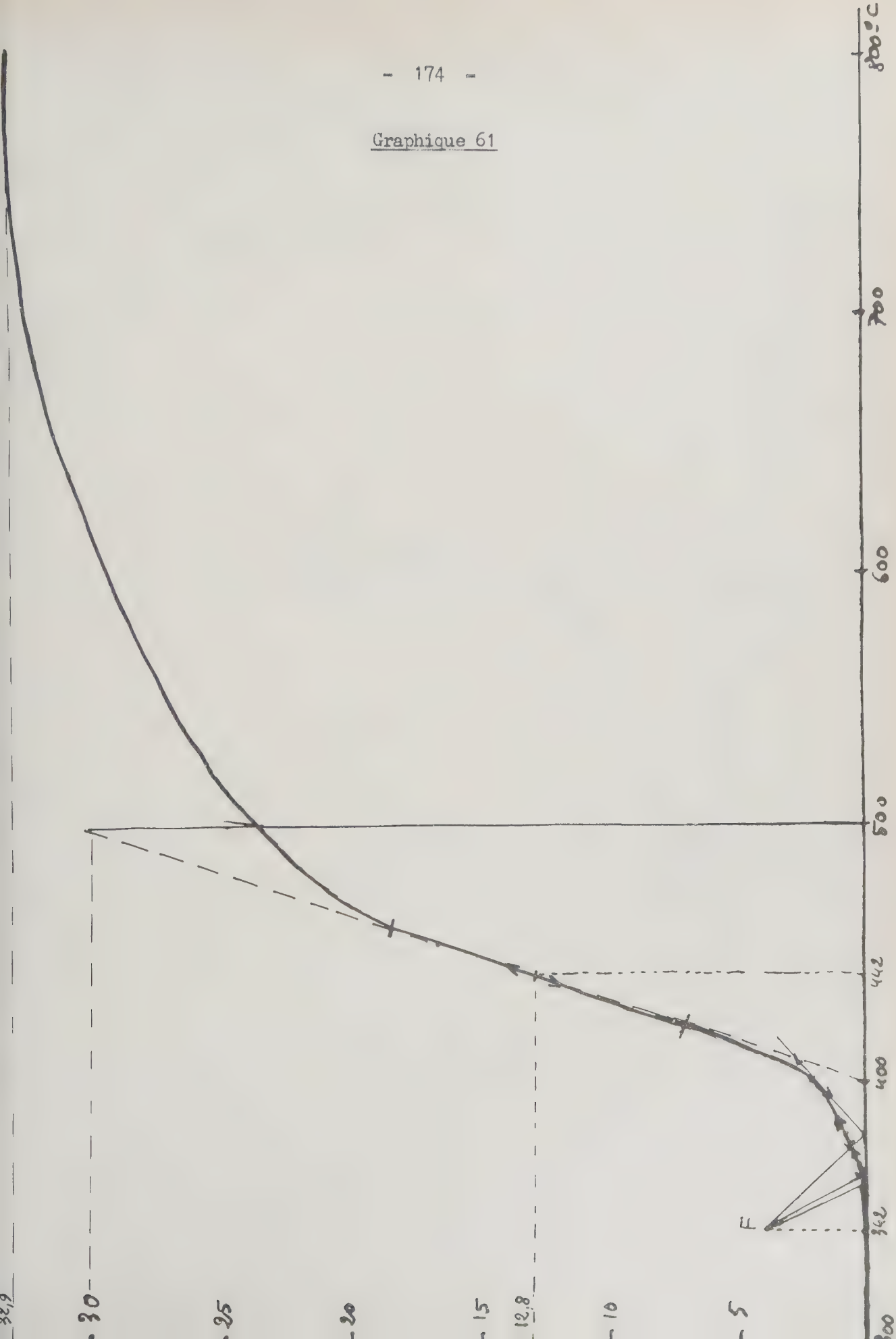
$$\sigma = \frac{2}{5 \times 2,74 (-0,716)(-0,64)} = + 0,32$$

Le Tableau VI donne les caractéristiques plastiques des divers charbons étudiés.

Sur le tableau VII sont rassemblées les données classiques pour ces charbons :

- la contraction habituellement mesurée
- le gonflement " "
- les températures t , t' et t'' (début de contraction, fin de contraction
fin de gonflement)
- la vitesse de rotation maximum au Gieseler,
- les températures du début et de fin de zone
- et la température du maximum.

Graphique 61



Graphique 62

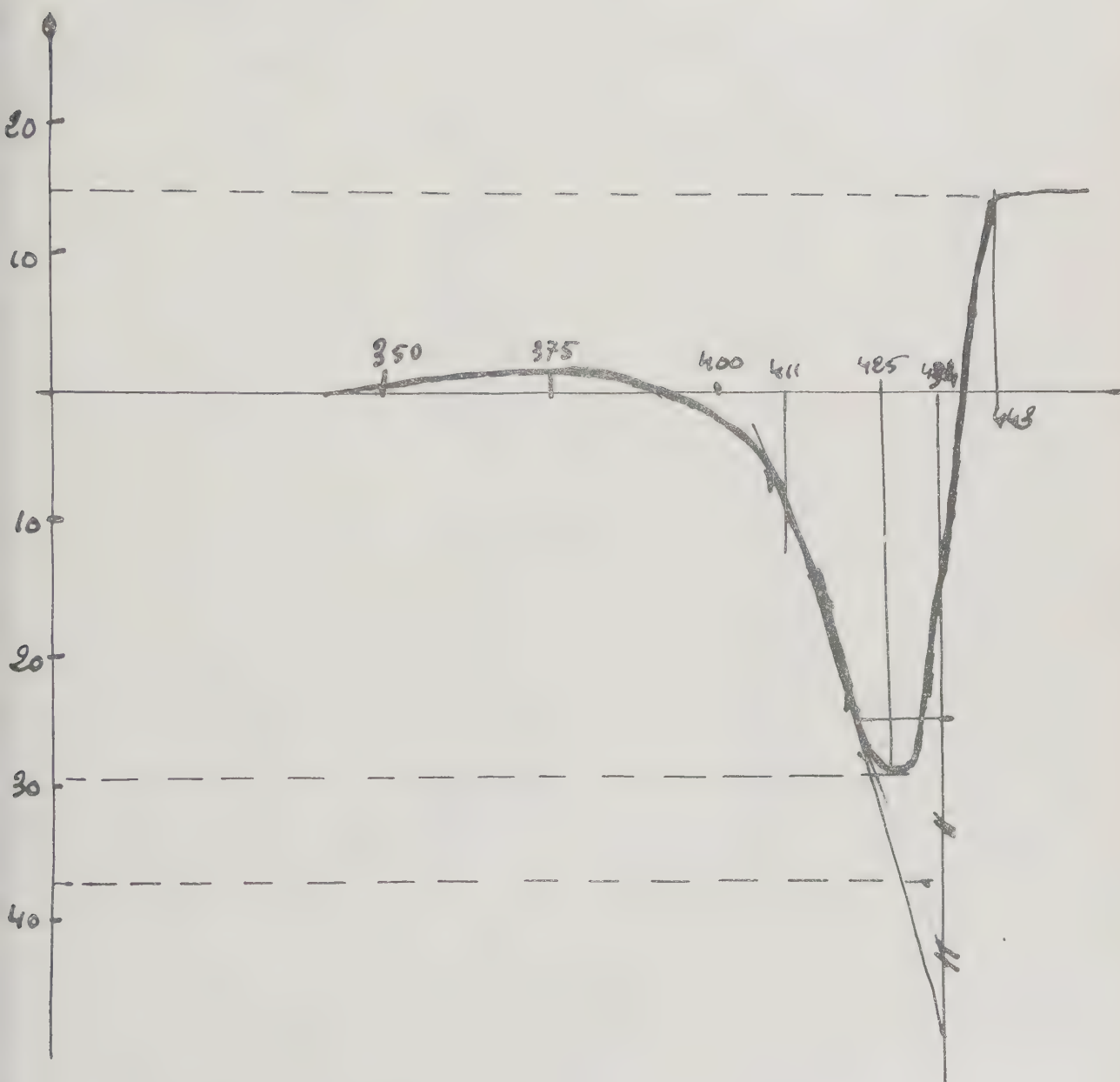


TABLEAU I

- Liste des Charbons Lorrains calculés -

Repère	Lavoir	Catégorie	Genève
A	St. Charles	0/6	633
B	»	10/15	633
C	»	30/50	633
D	Wendel	0/7	632
E	»	7/15	632
F	Gargan	7/15	632
G	Simon A1	7/15	722
H	Simon NL	30/50	722
I	Remaux	0/7	632
J	Freyning Mél. C	0/6	632
K	Freyning Merlebach	0/6	632
L	»	6/10	632
M	»	10/15	632
N	Freyning Cuvelette	10/15	632
O	Ste Fontaine	15/30	633
P	»	30/50	633
Q	»	50/90	633
R	Puits VI	10/20	633
S	»	20/30	633
T	La Houve I	15/30	711
U	La Houve II	7/15	711
V	»	20/30	711
X	Faulquemont	20/30	711
Y	Folschviller	0/10	711
Z	Wendel III	6/10	634

TABIEAU II

- Caractéristiques de la courbe thermopondérale -

Repère	T_1	θ_m	ν	$(MV)_I$	$(MV)_\infty$	P
A	603°K (330°C)	144 (444)	0,00315	0,118	0,328	0,0300
B	611 (338)	144 (452)	319	0,125	325	309
C	618 (345)	110 (455)	325	0,133	339	312
D	613 (340)	97 (437)	300	0,140	340	300
E	613 (340)	90 (430)	315	0,142	338	321
F	603 (330)	113 (443)	290	0,138	320	319
G	611 (338)	102 (440)	318	0,143	359	295
H	617 (344)	104 (448)	328	0,141	369	288
I	616 (343)	97 (440)	268	0,104	322	246
J	619 (346)	101 (447)	256	0,102	315	240
K	573 (300)	148 (448)	284	0,121	327	275
L	582 (309)	136 (445)	276	0,097	321	246
M	583 (310)	135 (445)	269	0,096	320	240
N	607 (334)	98 (432)	275	0,099	328	240
O	608 (335)	110 (445)	326	0,114	325	308
P	598 (325)	123 (448)	346	0,118	343	307
Q	593 (320)	134 (454)	306	0,115	308	307
R	613 (340)	114 (454)	290	0,120	310	305
S	615 (342)	100 (442)	300	0,128	329	298
T	593 (320)	115 (435)	187	0,112	325	175
U	587 (314)	119 (433)	222	0,074	328	178
V	588 (315)	100 (415)	175	0,158	359	174
X	595 (322)	70 (392)	189	0,135	368	162
Y	593 (320)	100 (420)	199	0,130	358	174
Z	567 (294)	161 (461)	310	0,120	298	349

TABEAU III

CARACTERISTIQUES DES MATIERES VOLATILES

PERE	<i>Air</i>		<i>O₂</i>		<i>Gc</i>	<i>N₂</i>	M.V.d'origine aliphatique
A	82	(412 °C)	I05	(435 °C)	0,00050	0,290	3.8%
B	84	(422)	I06	(444)	53	284	4.1
C	73	(418)	99	(440)	55	300	3.9
D	66	(406)	89	(429)	90	284	5.6
E	45	(385)	67	(407)	110	289	4.9
F	82	(412)	I04	(434)	73	264	5.6
G	78	(416)	I01	(439)	87	296	6.3
H	74	(418)	98	(442)	90	307	6.2
I	72	(415)	I00	(443)	74	271	5.1
J	61	(407)	96	(436)	80	267	4.8
K	III	(411)	I36	(436)	67	258	6.9
L	I03	(412)	I31	(440)	70	254	6.7
M	I04	(414)	I33	(443)	61	261	5.9
N	68	(402)	97	(431)	78	277	5.1
O	85	(420)	I07	(442)	44	290	3.5
P	93	(418)	II5	(440)	46	307	3.6
Q	I03	(423)	I25	(445)	34	279	2.9
R	74	(414)	97	(437)	41	282	2.8
S	69	(411)	92	(434)	52	295	3.4
T	44	(364)	83	(403)	110	269	5.6
U	46	(366)	75	(399)	117	274	5.4
V	43	(358)	73	(348)	I23	305	5.4
X	I0	(332)	53	(375)	I73	316	5.2
Y	27	(337)	67	(377)	I31	306	5.2
Z	II4	(408)	I34	(428)	31	256	4.2

TABLEAU IV

CONTRACTION PURE . DIMENSIONS DES MICELLES ET DES CHAINES

NOMBRE DE MICELLES . COEFFICIENT γ

ϵ	ϕ	ϵ/ℓ	ℓ	ϵ	N	γ	γ/ϵ^3
	0,392	1.55	0,061	0,094	266	0,00109	1.32
	399	1.50	065	098	231	123	1.31
	399	1.50	062	093	266	113	1.41
	349	1.86	095	177	50	568	1.03
	321	2.11	087	183	50	578	0.95
	385	1.60	090	144	78	338	1.13
	356	1.81	105	190	39	760	1.12
	400	1.50	098	147	68	452	1.41
	320	2.12	090	191	45	602	0.87
	372	1.69	079	133	104	257	1.10
	437	1.29	104	134	75	344	1.44
	428	1.34	102	137	74	344	1.30
	414	1.42	092	130	91	286	1.31
	442	1.26	077	097	186	149	1.64
	398	1.51	055	083	378	077	1.35
	394	1.54	057	088	330	093	1.37
	380	1.63	047	077	528	053	0.90
	365	1.74	046	080	498	057	1.12
	375	1.66	056	092	300	099	1.27
	338	1.96	096	188	44	612	0.93
	336	1.97	093	183	47	583	0.95
	326	2.07	095	197	40	762	1.00
	318	2.14	092	197	41	772	1.02
	324	2.08	091	189	45	680	1.01
	440	1.27	063	080	340	075	1.47

TABIEAU V

MINIATION DES CARACTERISTIQUES PLASTIQUES DES CHARBONS GONFLANTS

A 3°/mn.

RE	$g(\theta_m)$	$\alpha_0(\theta_m)$	EQUATION	$\frac{2p_{0m}(5+p_0)}{5(1+3p_0)}$	$\frac{15}{4}(1+p_0)$	α
	0,718	9.820	$7,70 x^2 - 2,50 x - 1,69 = 0$	2,15	11,8	1,652
	491	6.080	7,86	1,69	12,1	1,654
	463	5.060	7,70	1,77	10,2	1,669
	020	13	6,72	2,41	9,240	0,558
	385	123	7,82	3,01	10,5	0,518
	029	11	6,89	2,61	9,400	0,538
	147	100	6,88	2,57	9,390	0,544
	160	60	5,79	3,01	8,260	0,463
	343	49	9,15	3,64	11,4	0,491
	314	49	7,52	3,55	10,0	0,458
	285	197	7,33	2,69	9,820	0,542
	264	180	5,66	3,03	8,140	0,454
	500	6.680	7,62	1,78	10,1	1,676
	525	4.910	8,32	1,87	10,8	1,648
	564	8.000	9,00	1,72	11,5	1,598
	421	6.830	7,78	1,74	10,3	1,660
	520	7.420	6,85	1,69	9,34	1,716
	1,820	12.200	11,6	2,07	14,3	1,544

TABIEAU VI

PARAMETRES DE PLASTICITE DES CHARBONS GONFLANTS A 3°/mn

RE	α	β	γ	δ	ϵ	ζ
	1,65	0,74	1,63	1,21	-0,13	+0,75
	1,65	0,39	0,62	0,24	-0,30	+0,31
	1,67	0,44	0,72	0,32	-0,28	+0,35
	0,56	0,28	2,00	0,56	-0,36	-0,47
	0,52	0,38	5,43	2,06	-0,31	-0,41
	0,54	0,35	3,68	1,29	-0,33	-0,45
	0,54	0,47	13,4	6,30	- 26	-0,58
	0,46	0,37	8,24	3,07	-0,32	-0,51
	0,49	0,26	2,26	0,59	-0,37	-0,28
	0,46	0,28	3,11	0,87	-0,36	-0,32
	0,54	0,44	8,80	3,87	-0,28	-0,49
	0,45	0,29	3,68	1,07	-0,36	-0,44
	1,68	0,57	0,83	0,47	-0,24	+0,37
	1,65	0,54	0,97	0,52	-0,23	+0,38
	1,60	0,46	0,81	0,37	-0,27	+0,32
	1,66	0,32	0,48	0,15	-0,34	+0,30
	1,72	0,36	0,53	0,19	-0,32	+0,32
	1,54	0,49	0,93	0,46	-0,25	+0,31

TABLEAU VII

CARACTERISTIQUES CLASSIQUES DES CHARBONS

E	CONTRACTION	GONFLEMENT	t	t'	t''	t _d	t _f	zône	t _{max}	ex. max
	30,7 %	63,3%	365	412	446	408	460	52	439	10.820
	32,8	42,0	355	422	452	414	461	47	445	8.180
	34,2	40,6	355	421	455	416	458	42	446	6.260
	33,0	0,1	365	434	437	437	441	4	439	21
	32,1		355	405						
	34,2	34,2	360	425	442	430	455	25	445	169
	34,2	1,5	355	434	439	440	440	0	440	17
	34,9	9,6	350	428	448	438	454	16	448	100
	32,0		375	445						
	31,9	10,7	350	418	447	440	454	14	449	70
	34,9	24,5	350	420	449	437	454	17	448	49
	34,0	22,6	350	416	445	436	455	19	445	49
	32,8	19,9	355	425	443	437	460	23	443	197
	34,9	17,1	350	418	430	425	454	29	449	205
	34,2	44,4	350	425	447	414	459	48	438	11.400
	34,0	47,1	370	421	449	420	463	43	443	7.920
	31,4	49,8	375	430	454	421	469	48	447	11.500
	33,5	39,1	355	425	455	422	466	44	447	8.015
	29,0	43,5	375	425	443	411	456	45	444	8.900
	34,0		350	405						
	33,8		350	400						
	32,6		360	415						
	31,8		330	377						
	32,4		340	377						
	26,4	164,4	360	422	462	425	486	61	451	22.200

D. -COMPARAISONS DES DIVERS CHARBONS ETUDIÉS

Nous allons classer les divers charbons dans l'ordre du "pouvoir cokéfiant" croissant, au sens habituel de ce terme, c'est à dire:

- (1) Faulquemont.....(X)
- (2) Folschwiller.....(Y)
- (3) La Houve.....(T U V)
- (4) Wendel.....(D E)
- (5) Simon.....(G H)
- (6) Reuniaux.....(I)
- (7) Garga.....(F)
- (8) Freyming Cuvelette..(J N)
- (9) Freyming Merlebach..(K L M)
- (10) Saint-Charles.....(A B)
- (11) Puits VI.....(R S)
- (12) Sainte-Fontaine.....(O P Q)
- (13) Wendel III.....(Z)

Les lois que nous allons essayer de dégager ne sont valables "a priori" que pour les charbons lorrains, et autant d'ailleurs que l'on puisse en juger sur 25 échantillons même si ceux-ci ont fait l'objet de soins attentifs. Il appartiendra à d'autre d'étendre ces résultats à d'autres types de charbons. (Les graphiques et tableaux sont groupés à la fin de ce paragraphe).

Sur le graphique 63 sont portées les températures du point triple de la fusion passagère (θ_m) et de la fin de rupture des chaînes (θ_2), dans la partie supérieure repérées en degrés centésimaux, dans la partie inférieure comptées à partir de la première rupture. Les abscisses sont graduées arbitrairement dans l'ordre des 13 types de charbons étudiés.

Première loi:

La température, repérée en degrés centésimaux, du point triple de la fusion passagère croît de façon régulière quand augmente le pouvoir cokéfiant.

Deuxième loi:

L'intervalle de température où se rompent les chaînes croît avec le pouvoir cokéfiant avec une certaine stabilité dans la zone des flambants gras. (seule exception: Freyming Merlebach)

Si nous reportons de même (graphique 64) les valeurs du paramètre p , nous trouvons que:

Toisième loi:

a) p est de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-2}$ pour les flambants secs.

b) il décroît de $3,2$ à $2,4 \cdot 10^{-2}$ pour les flambants gras quand croît leur pouvoir cokéfiant.

- c) il est de l'ordre de $3,1 \cdot 10^{-2}$ pour les gras B
 d) pour le Wendel III (gras A) il atteint une valeur plus élevée.

Reprenons les formules (10) de la page 86, par leur rapport nous arrivons à:

$$\frac{n(\theta)}{N(\theta)} = \frac{pe^{p\theta}}{e^{p\theta} - 1}$$

Dérivons en prenant p comme variable:

$$\left[\frac{n(\theta)}{N(\theta)} \right]'_p = \frac{e^{p\theta}}{(e^{p\theta} - 1)^2} [(1+p\theta)(e^{p\theta} - 1) - p\theta]$$

cette dérivée a donc le signe de:

$$e^{p\theta}(1+p\theta) - (1+2p\theta)$$

Chercher à annuler cette expression revient à chercher l'intersection d'une exponentielle et d'une hyperbole équilatère, notons que ces deux courbes passent par le point (0,1) où la tangente pour l'exponentielle est:

$$y = 1 + p\theta$$

qui est toujours supérieure - quelque soit $p\theta$ - à:

$$\frac{1+2p\theta}{1+p\theta}$$

comme l'hyperbole a pour asymptote une droite d'ordonnée 2, l'exponentielle, dans le cas qui nous intéresse ($p\theta > 0$) est donc toujours au-dessus de la conique. Il s'en suit que la dérivée étudiée est positive.

Quand on passe d'un charbon à un autre le rapport des micelles qui apparaissent aux micelles déjà libérées croît comme le paramètre p . La libération croît donc de façon exponentielle. En se reportant à la troisième loi, on explique ainsi la forme plus étalée de la courbe de contraction d'un flambant sec comparée à celle d'un gras. En particulier dans ce dernier cas il y a un apport très brutal de micelles sur la fin de la pyrolyse, nous retrouverons cette notion généralisée dans le chapitre suivant.

Si on étudie les chaînes aliphatiques par le même procédé, il se dégage que (graphique 65) :

Quatrième loi:

La longueur moyenne des chaînes est comprise entre 0,007 et 0,011 pour les flambants et de 0,004 à 0,007 pour les gras.

Cinquième loi:

Le nombre de chaînes dans l'unité de volume décroît quand croît le pouvoir cokéfiant.

Le graphique 66 donne dans sa partie inférieure les variations de l'arête moyennée des micelles et dans sa partie supérieure - par une anamorphose logarithmique - le nombre de micelles dans l'unité de volume (les cercles) et la fraction de matières volatiles venant de la destruction des micelles (croix)

Sixième loi:

Les micelles diminuent de volume quand on passe d'un charbon peu cokéfiable à un charbon plus cokéfiable.

Si on rapproche cette loi de la 4^{ième} en se rappelant l'identité fondamentale:

$$N(\varepsilon + \ell)^3 = 1$$

sans même avoir recours au graphique 66, il vient évidemment:

Septième loi:

Le nombre de micelles dans l'unité de volume croît avec le pouvoir cokéfiant.

Une autre loi ne manque pas d'intérêt à savoir:

Huitième loi:

La quantité moyenne de matières volatiles venant de la destruction d'une micelle décroît quand croît le pouvoir cokéfiant

N.B.1: Le produit, si l'on peut user de cette image, de ces deux lois explique que pour les charbons lorrains les matières volatiles sont voisines. Par contre en passant à d'autres types de charbons il peut arriver que l'augmentation de N ne compense pas la diminution de ℓ , d'où abaissement de la teneur en Matières volatiles.

N.B.2: Les variations concomitantes de ℓ et de ε suggèrent d'en étudier le rapport, ou plus exactement pour en avoir une interprétation physique la valeur du nombre ℓ/ε^3 , c'est ce qui est calculé dans la dernière colonne du tableau IV (page 179). Il est notable qu'alors que ℓ varie dans le rapport 57/772, ce nouveau rapport possède une amplitude plus courte: de 0,87 à 1,60. Il semblerait donc en première approximation que la quantité de matières volatiles issues d'une micelle serait grossièrement proportionnelle au volume de la micelle.

Occupons-nous maintenant des paramètres de plasticité (tableau VI) (page 180). Il y est évident que B et D , ou β et δ regardés séparément n'ont pas de sens: il faut en considérer le couple. Tout d'abord S est toujours négatif, σ a les deux signes pour les charbons lorrains.

Suite du vingt-sixième énoncé: (de la page 145)

Les flambants secs sont caractérisés par les valeurs des paramètres intrinsèques de plasticité:

les flambants gras par:

les gras par:

Il est très curieux de constater que, puisque sur la figure 15 de la page 119 l'arc (AB) caractérise les flambants secs, par continuité ce devrait être (CD) et non (EF) pour les flambants gras, ce serait faire fi de la discontinuité signalée à la page 155.

Pour mieux préciser le tableau VIII donne les valeurs de $u(\theta)$ pour les divers charbons suivant la température et en particulier en θ_m et θ_2 ; la dernière colonne est relative au maximum quand celui-ci existedans la zone ayant un sens physique. Les graphiques 67 à 71 n'en sont qu'une reproduction.

Tout d'abord nous vérifions que sauf rares exceptions - et encore en $\theta = 0$ - nous avons toujours $u(\theta) < 0,71$ comme prévu par la formule (26) de la page 120.

Sur le tableau VII (page 181) on verra en comparant $t_{\max}$ à θ_m (exprimé en degrés centésimaux) que le 25^e énoncé de la page 154 est exact.

Il peut surprendre de constater que les valeurs $u(\theta_m)$ sont parfois supérieures pour les flambants comparées à celles des gras; tout d'abord ce pourrait ignorer - ainsi qu'il fût établi que le gonflement en θ_m est un équilibre de pressions qui résultent de l'histoire de la fusion passagère. Mais ce phénomène dépend surtout du coefficient γ . Pour le montrer utilisons la formule (27) (page 121) que nous pouvons écrire:

$$\gamma = \frac{K}{20} \left[\frac{D}{\rho \theta_d} (e^{\rho \theta_2} - 1) \right]^{-2,5} \cdot \varepsilon^2 B (D - B)^{2,5}$$

où nous connaissons déjà tous les termes du deuxième membre, (on détermine θ_d par début de la zone de plasticité au plastomètre GIESELER), donc calcul possible de γ (tableau IX) (la notation $\theta'_{\max}$ signifie: température rapportée à T_d du maximum de vitesse de rotation du plastomètre). IL y est à noter que γ est de l'ordre de 10^{-6} pour les gras et d'un ordre nettement supérieur pour tous les autres types de charbons. Nous n'avons

pas cherché une explication à cet étalement des valeurs numériques, cependant deux idées peuvent être à retenir:

1°)- soit que φ_0 est faible quand il y a mélange intime de la phase gazeuse des matières volatiles naissantes avec la phase en évolution. De nombreux auteurs ont signalé que la mesure de la plasticité au plastomètre tenait compte de la mixtion des gaz et des produits solides et liquides. Justement dans le cas des fortes vitesses ce mélange serait plus intime.

2°)- mais puisque φ_0 est calculé à partir de ω donc à la même vitesse de rotation pour tous les charbons, il faudrait plutôt faire intervenir des forces d'attraction entre les micelles dans l'interprétation de φ_0 . Ces forces d'attraction seraient à relier aux fonctions chimiques; on trouverait là le biais par où les propriétés chimiques du charbon joueraient sur la fusion passagère du point de vue plasticité.

Il y a là un point à éclaircir, il était honnête de le signaler.

Pour justifier cette dispersion des valeurs numériques de ce coefficient, nous avons calculé (tableau IX) l'expression $\alpha_0 \varphi_0 / \varepsilon^2$ où α_0 est la vitesse maximum, puis sur les graphiques 67 à 71 nous avons déterminé $u(\theta_{max})$. Ces valeurs sont reportées l'une par rapport à l'autre sur le graphique 72 qui prend ainsi l'allure d'une courbe "en cloche" -exception pour le point relatif à G, mais la zone de plasticité de ce charbon est nulle. Or la formule (2I) de la page II3 s'écrit ici au-delà de θ_2 :

$$\frac{\alpha_0 \varphi_0}{\varepsilon^2} = K u^d (1 - u - v)(1 - u)$$

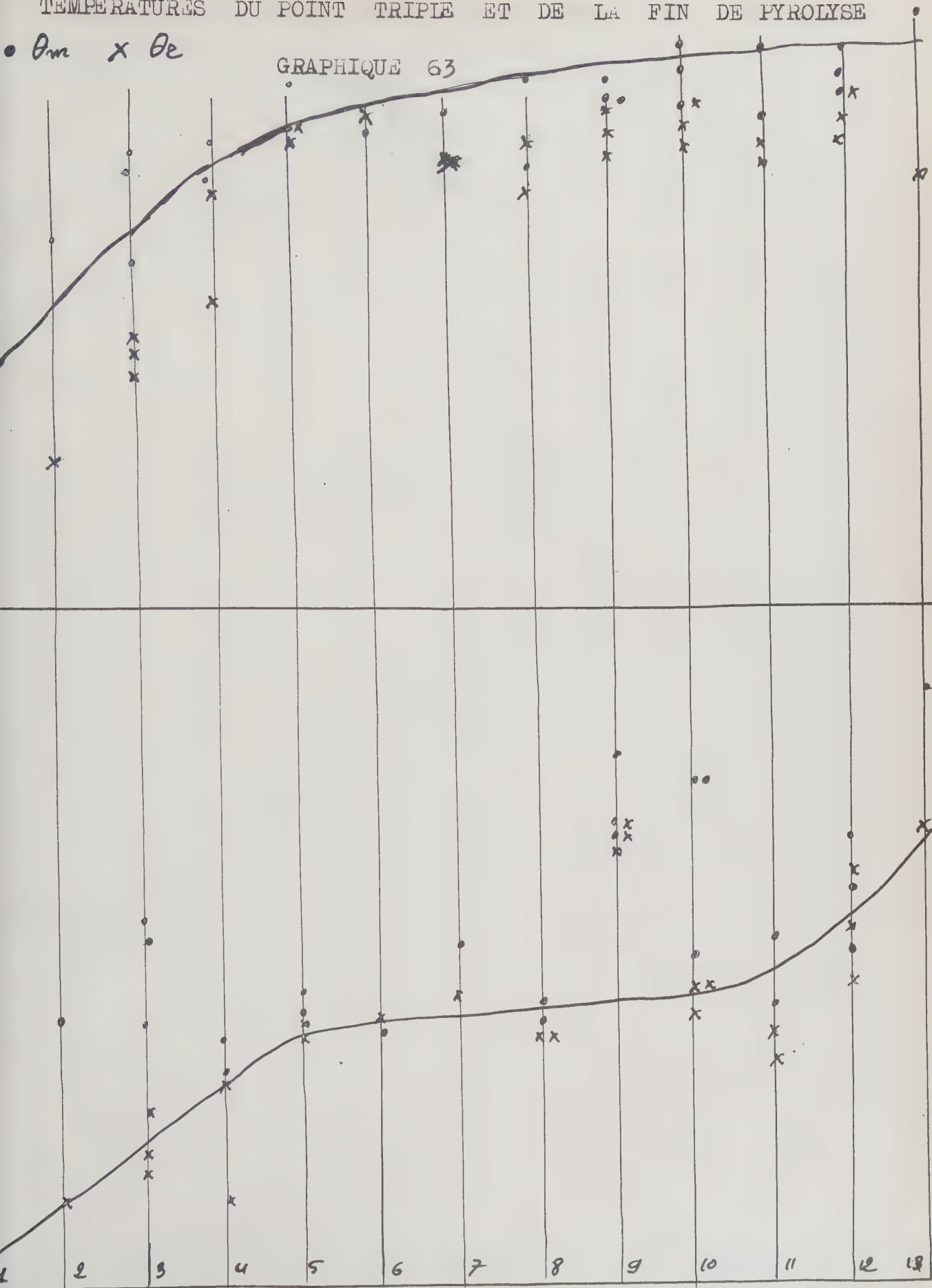
qui donne non seulement pour un charbon donné l'évolution de $\alpha_0(\theta)$ mais permet encore pour divers charbons de comparer α_0 à u .

Pour les charbons dont le maximum au GIESELER correspond à une valeur de u inférieure à 0,14 il y a croissance imposée par u^d , mais lorsque u croît pour tendre vers $1 - v$ il doit effectivement se passer une décroissance.

TEMPERATURES DU POINT TRIPLE ET DE LA FIN DE PYROLYSE

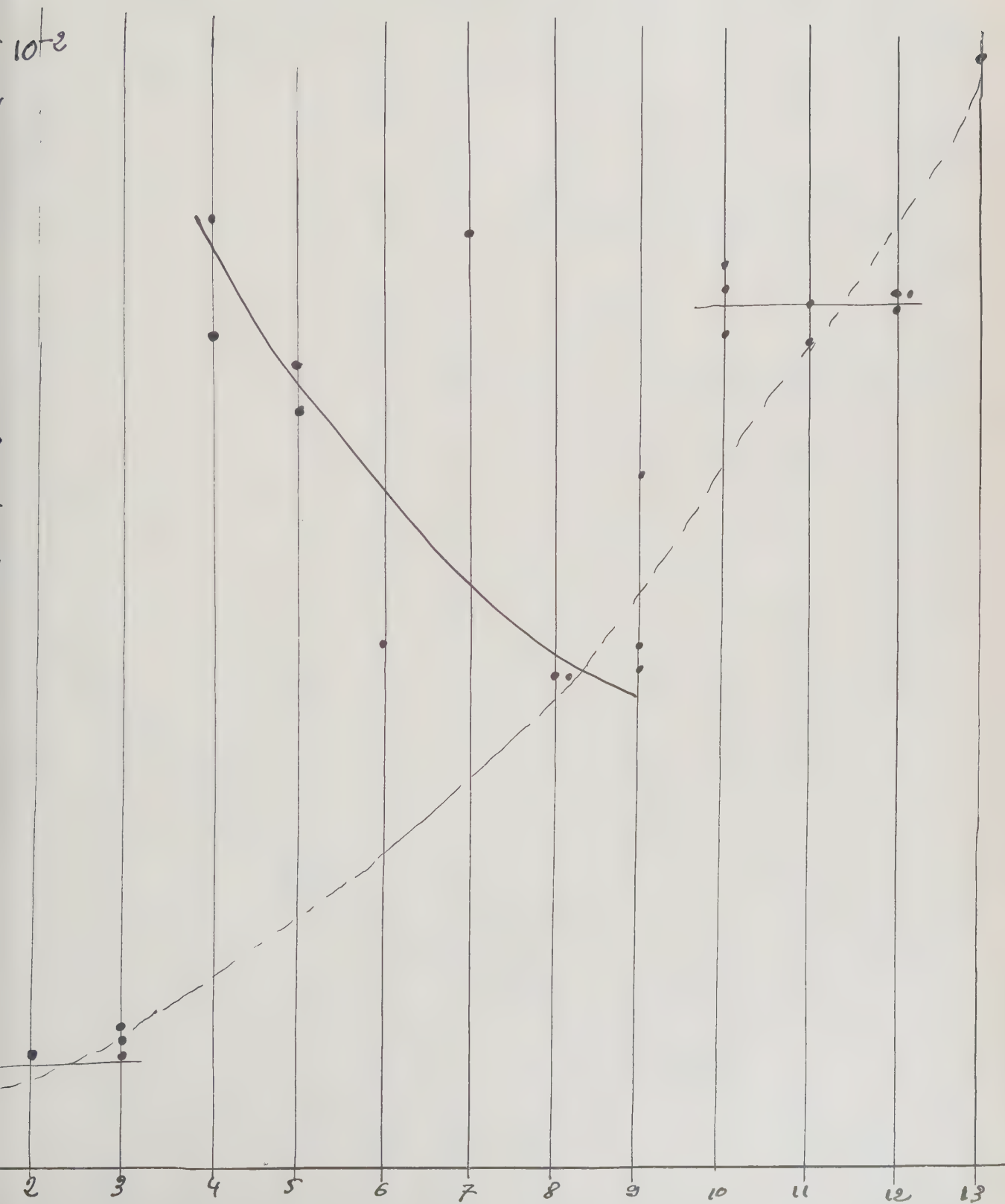
• θ_m x θ_e

GRAPHIQUE 63



- PARAMETRE p -

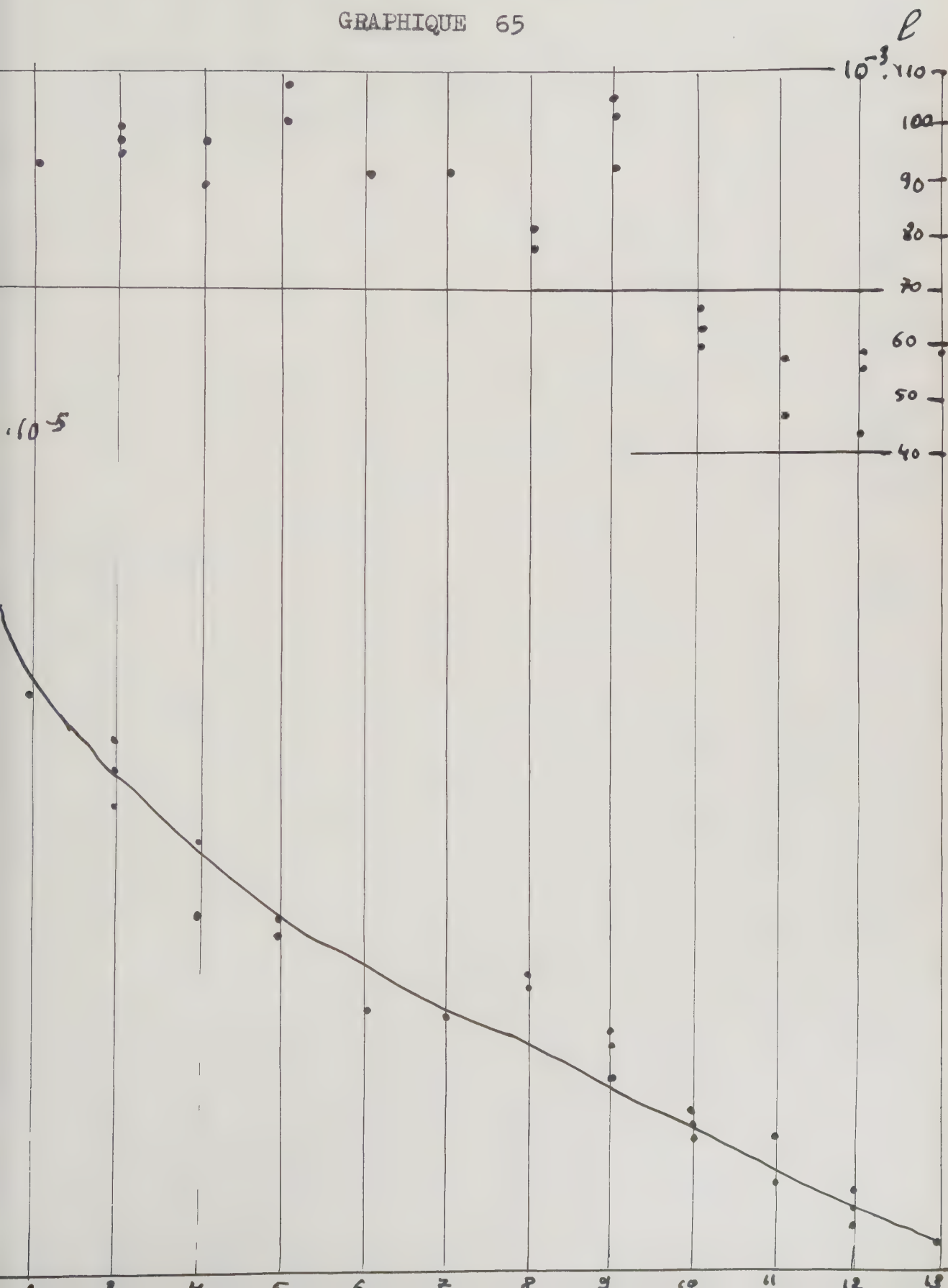
GRAPHIQUE 64



- LONGUEUR MOYENNE DES CHAINES -

- NOMBRE DE CHAINES -

GRAPHIQUE 65



GRAPHIQUE 66
CARACTERISTIQUES DES
MICELLES

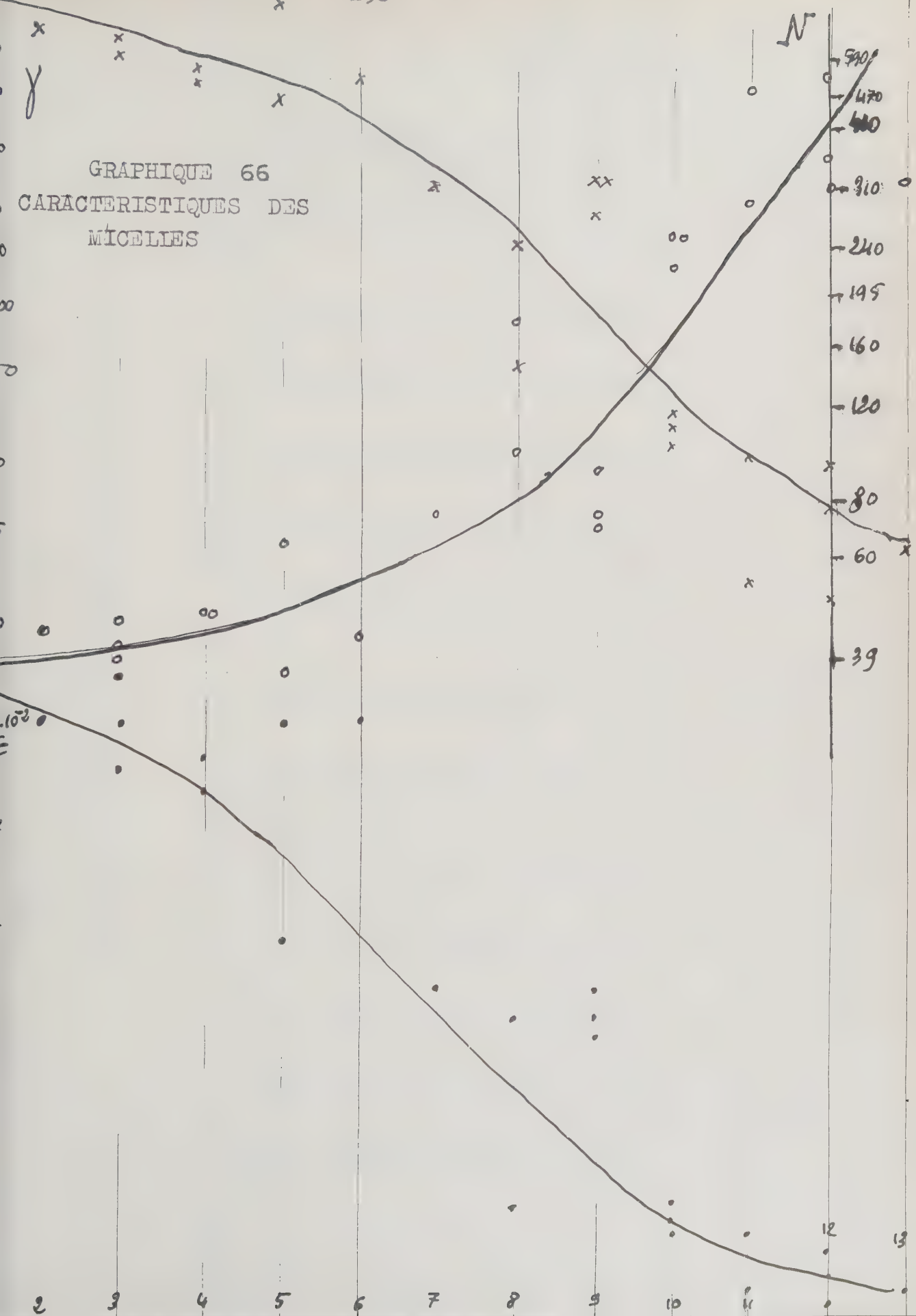


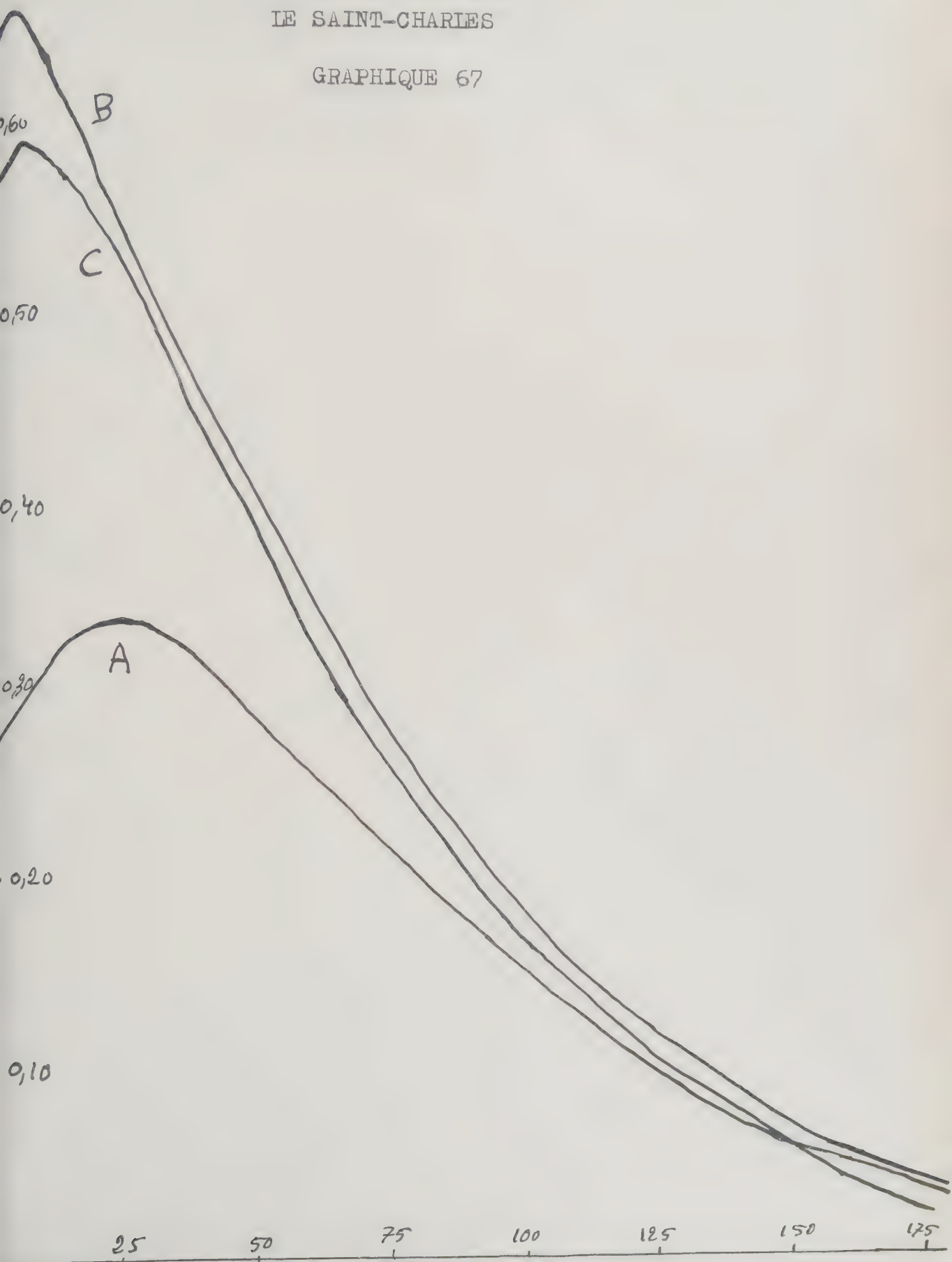
TABLEAU VIII

VARIATIONS DE $u(\theta)$ POUR LES CHARBONS GONFLANTS A 30/mm

REPÈRE	0	10	20	30	40	50	75	100	125	150	175	200	θ_m	θ_e	MAX
A	0,257	0,322	0,339	0,332	0,312	0,285	0,213	0,148	0,096	0,057	0,029	0,011	0,066	0,137	0,338
B	613	636	592	530	465	416	277	184	114	067	034	013	068	164	666
C	556	588	557	503	444	387	264	170	102	055	022	003	140	169	(5)
D	520	652	581	512	443	387	267	173	102	055	021	002	161	211	(5)
F	620	547	480	417	364	313	209	139	077	038	012	nég.	101	124	191
G	650	583	520	459	404	352	243	160	098	042	020	007	154	158	
H	529	466	408	361	316	273	188	117	072	036	009	nég.	113	126	
J	628	565	508	457	412	366	270	193	131	082	044	018	190	203	
K	739	668	600	534	473	416	298	206	135	088	051	027	090	114	
L	721	643	570	503	432	388	274	189	126	080	047	026	104	114	
M	560	507	459	413	373	334	249	181	127	082	050	027	109	113	
N	710	646	584	526	473	424	314	226	156	100	056	026	223	226	
O	433	505	495	458	413	365	253	166	101	055	023	003	138	145	505 (15)
P	464	507	492	465	409	362	253	167	103	054	026	007	108	126	506 (15)
Q	543	575	542	494	440	385	265	176	110	064	031	011	098	110	570 (5)
R	687	696	638	561	499	434	296	194	120	070	032	010	150	205	707 (5)
S	642	664	616	551	486	414	289	189	115	063	026	004	189	217	666 (5)
Z	506	575	577	560	515	474	367	271	188	119	062	021	096	162	581 (15)

VARIATIONS DE n POUR
LE SAINT-CHARLES

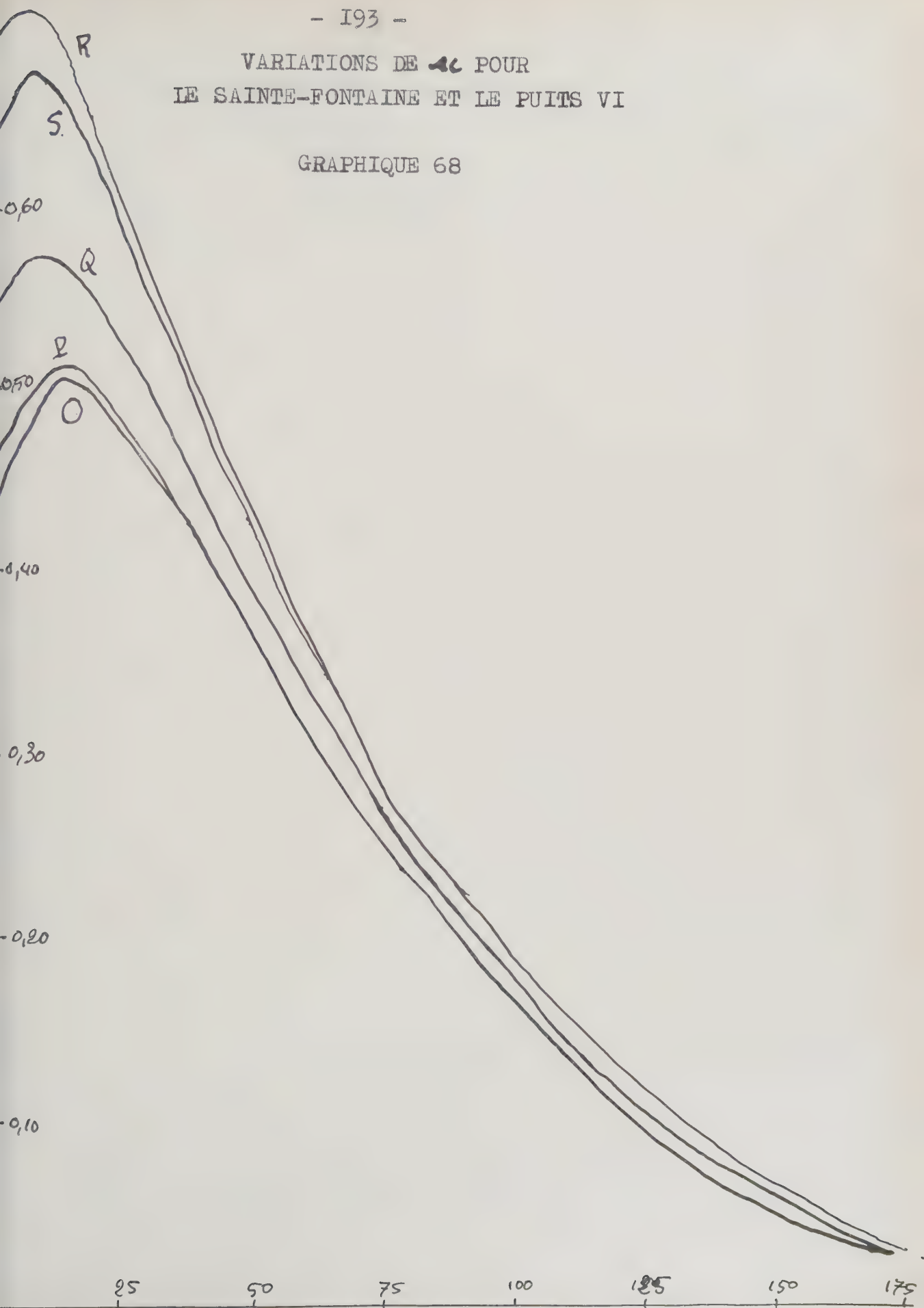
GRAPHIQUE 67



- 193 -

VARIATIONS DE α_c POUR
LE SAINTE-FONTAINE ET LE PUIT VI

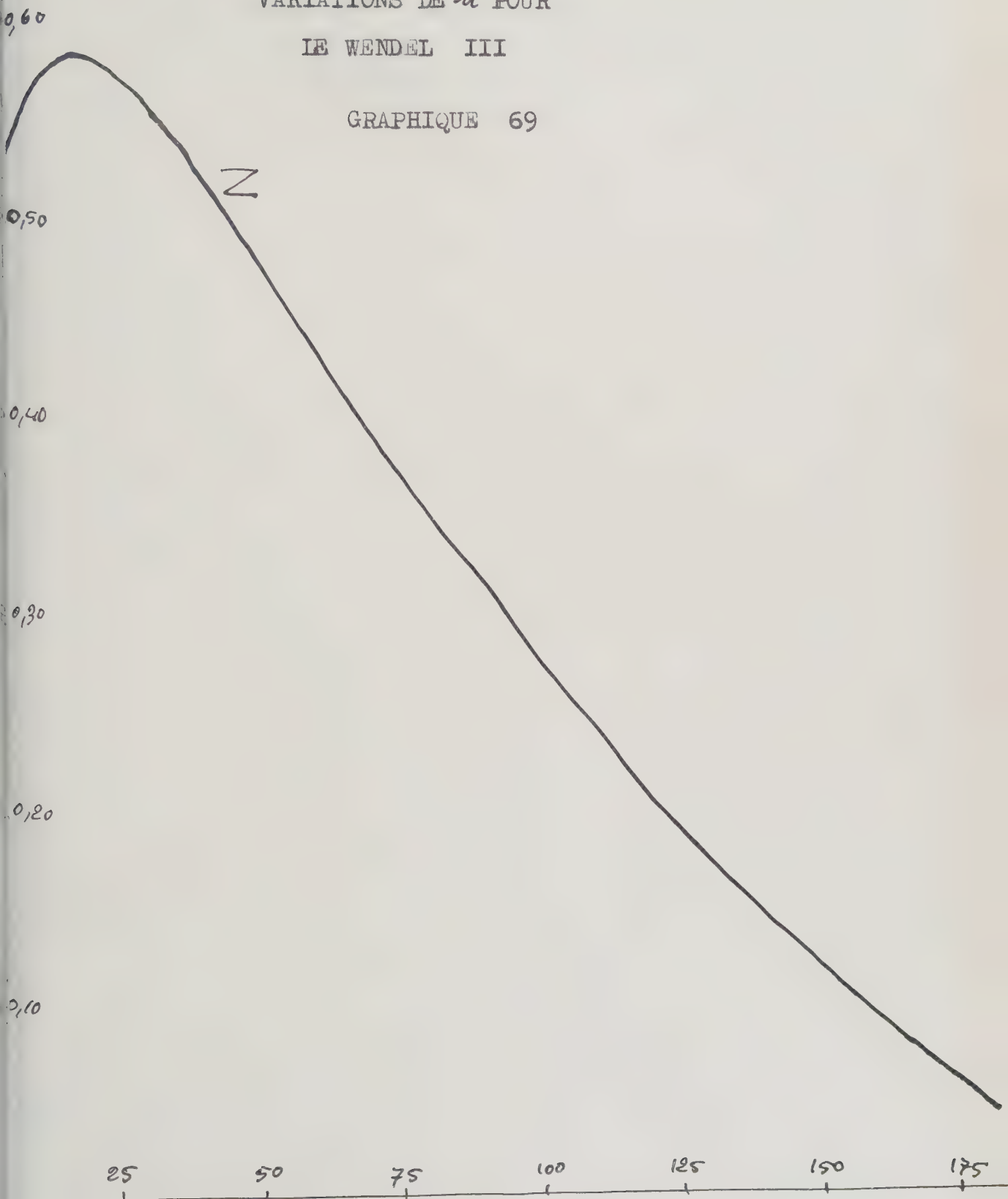
GRAPHIQUE 68





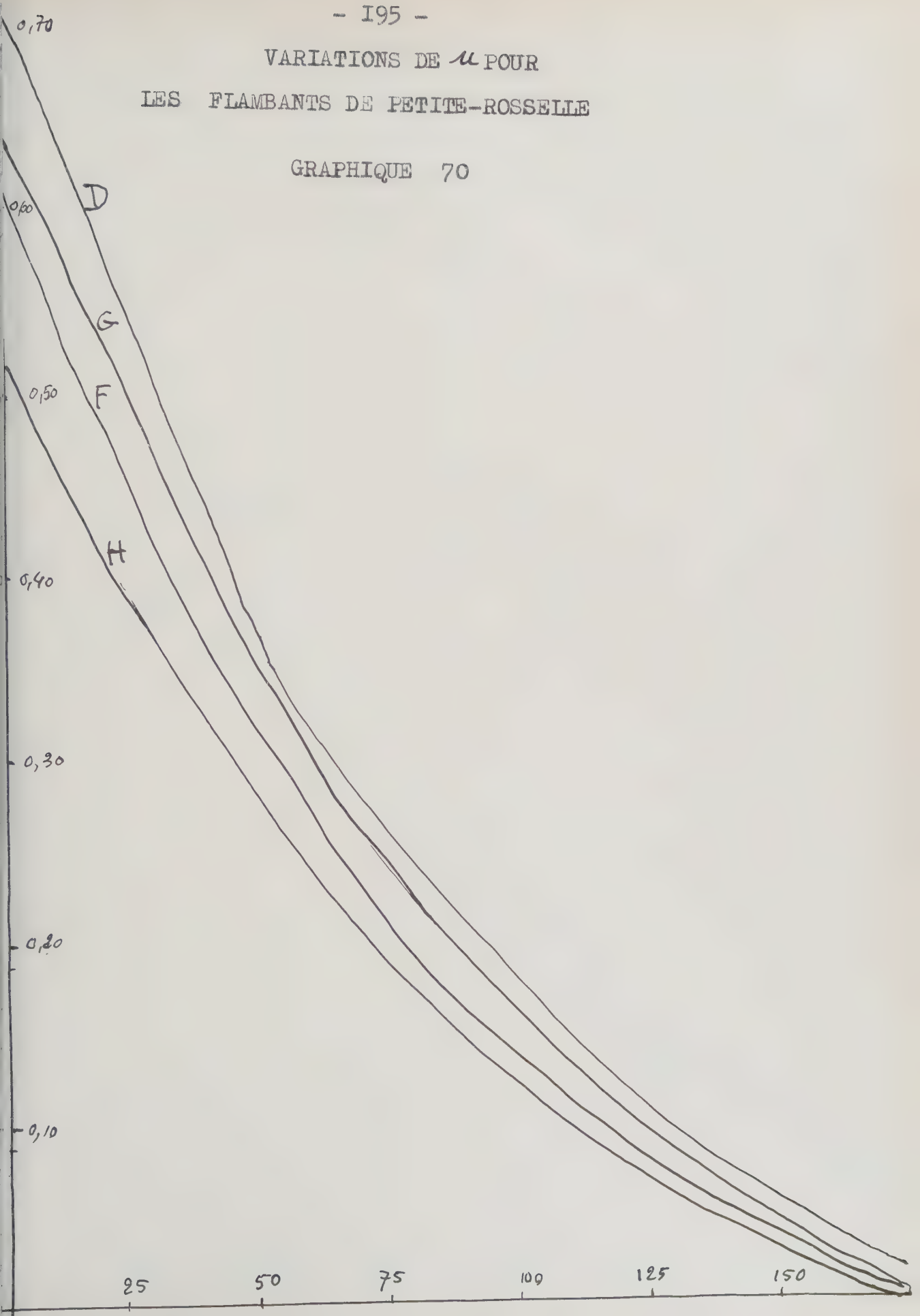
VARIATIONS DE μ POUR
LE WENDEL III

GRAPHIQUE 69



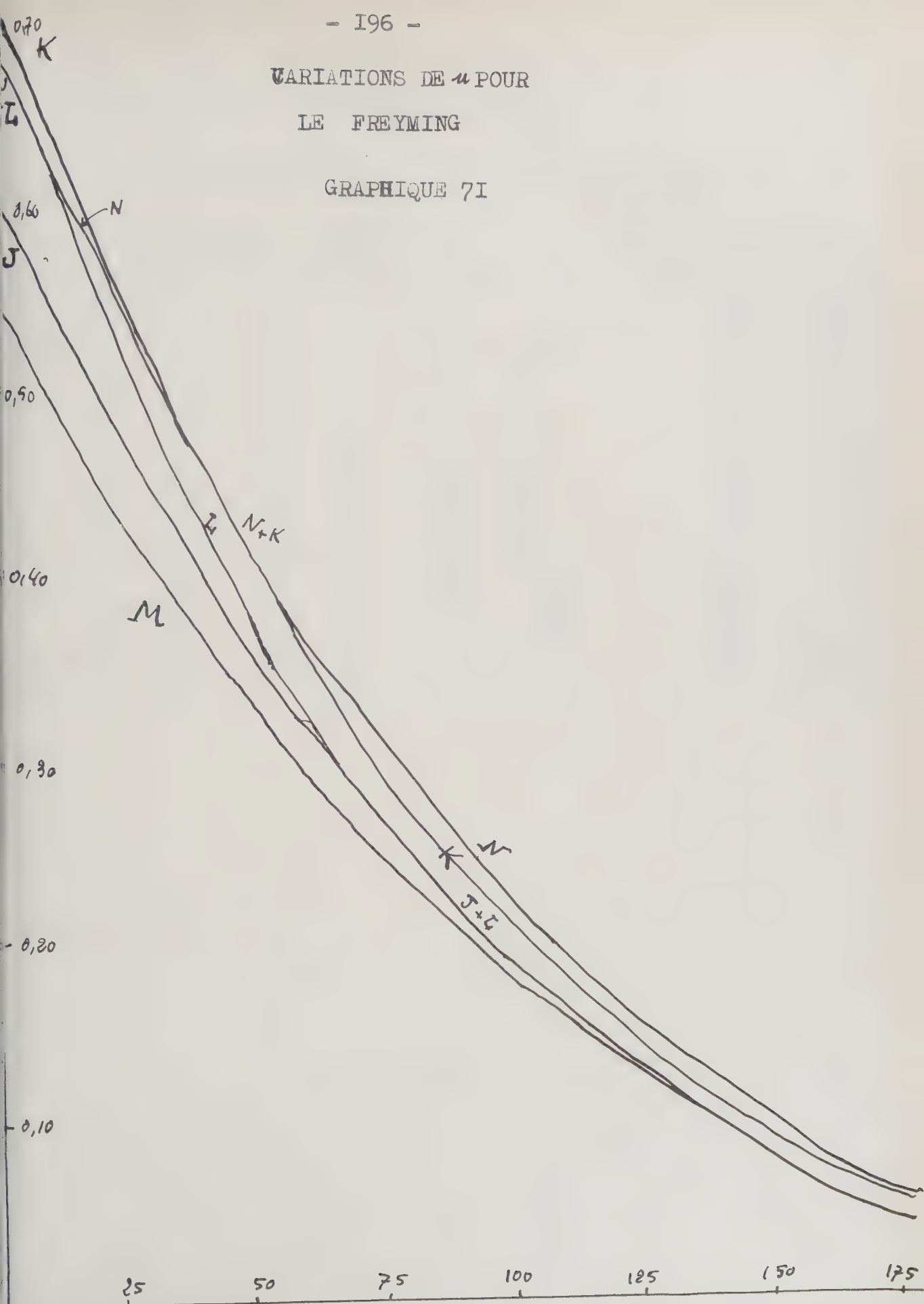
VARIATIONS DE μ POUR
LES FLAMBANTS DE PETITE-ROSSELLE

GRAPHIQUE 70



VARIATIONS DE u POUR
LE FREYMING

GRAPHIQUE 71

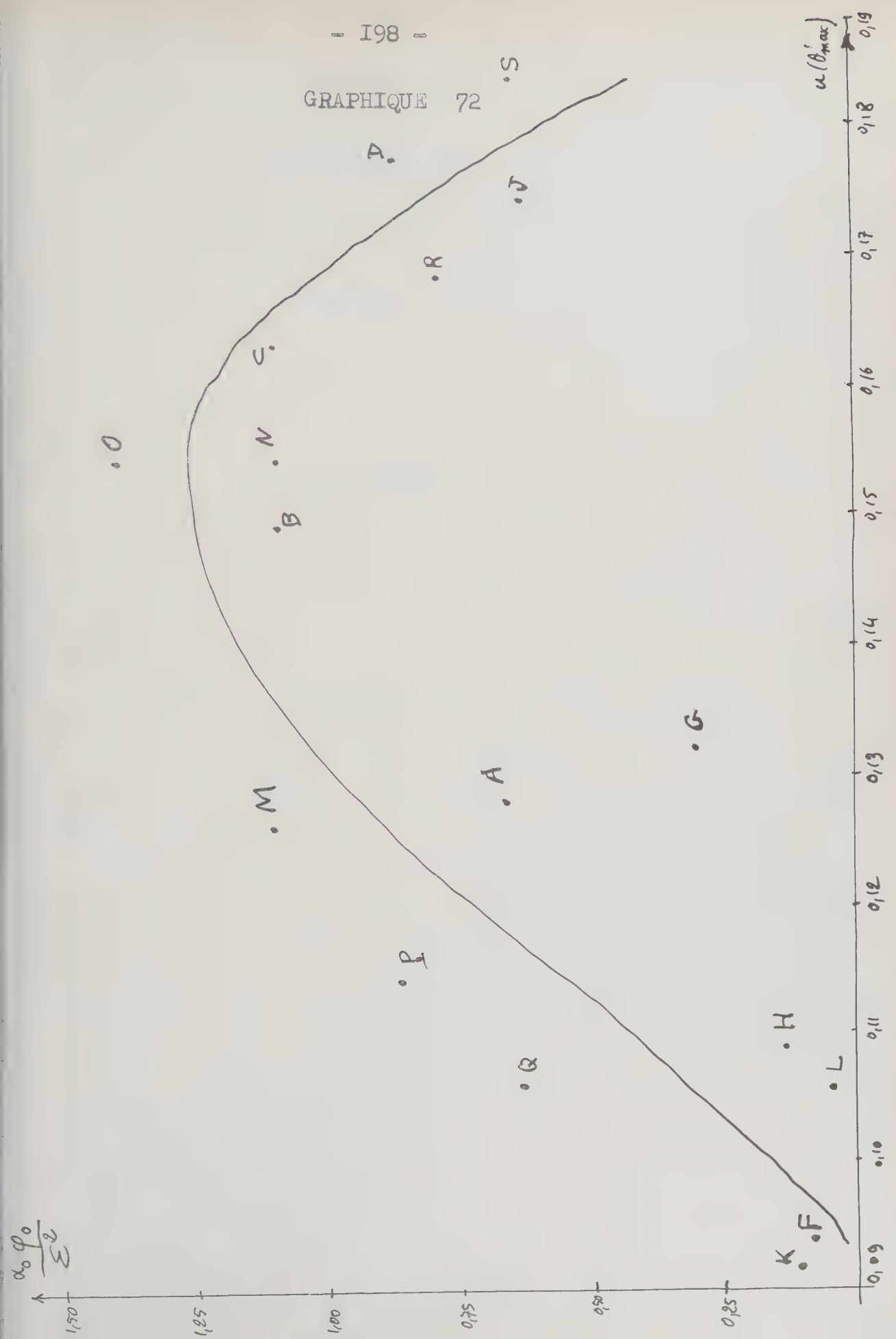


TABIEAU IX

TEMPERATURES ET COEFFICIENT DE PLASTICITE

REPERE	θ_d	θ_f	ZONE	θ'_{max}	ρ	$\alpha_0 \rho_0 / \varepsilon^2$	$u(\theta'_{max})$
A	78	I30	52	I09	$0,55 \cdot 10^{-6}$	0,67	0,128
B	76	I23	47	I10		1,10	0,149
C	71	II3	42	I01		1,10	0,163
D	98	I01	3	99	I30	0,87	0,177
F	I00	I25	25	II5	I0	0,08	0,094
G	II0	II0	0	II0	63	0,30	0,132
H	94	II0	I6	I04	29	0,13	0,109
J	94	I08	I4	I03	II0	0,64	0,172
K	I37	I54	I7	I48	36	0,10	0,091
L	I27	I46	I9	I36	I2	0,03	0,106
M	I27	I50	23	I33	93	1,10	0,126
N	91	I20	29	II5	50	1,10	0,154
O	79	I27	48	I03	0,83	1,40	0,154
P	95	I38	43	II8	0,85	0,87	0,114
Q	I01	I49	48	I27	0,83	0,64	0,106
R	82	I26	44	I07	0,62	0,79	0,168
S	69	II4	45	I02	0,72	0,66	0,183
Z	I31	I94	61	I57	20	7,00	0,103

GRAPHIQUE 72



Chapitre Neuvième

--oOo--

La loi de chauffe

--oOo--

A. - FORMULE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DES MICELLES

Rappelons que de nombreux auteurs ont établi que les réactions de décomposition étaient du premier ordre cinétique (voir page 12). Utilisons ce résultat, c'est à dire que la quantité de micelles qui se détruit dans l'unité de temps est proportionnelle au nombre de micelles susceptibles de se détruire. La constante de proportionnalité obéit généralement à la loi d'ARRHENIUS: si le nombre de micelles non décomposées à un moment donné est $N.(1-v)$, faisons intervenir un coefficient de proportionnalité $\omega(\theta)$ contenant à la fois la constante cinétique et exprimant la fraction de micelles ayant atteint leur température de destruction. En particulier si toutes les micelles sont décomposables $\omega(\theta)$ est identique à la constante cinétique.

La relation de vitesse de décomposition est donc pour une réaction du premier ordre:

$$(63) \quad \frac{d[N(\theta).v(\theta)]}{dt} = \omega(\theta).N(\theta).[1-v(\theta)]$$

Si à partir du moment où l'on opère à température constante $v(\theta)$ devient une fonction du temps t , il n'en est pas de même de la loi $N(\theta)$ de libération des micelles: les chaînes se rompent à une température donnée et le temps n'y change rien (nous en verrons plus loin une vérification expérimentale simple). Il s'ensuit que l'on peut simplifier par $N(\theta)$ les deux membres et l'intégrale particulière correspondant à notre problème est

$$(64) \quad 1-v(\theta, t) = [1-v(\theta, 0)] e^{-\omega(\theta).t}$$

où $v(\theta, 0)$ est la valeur atteinte par $v(\theta)$ au cours d'une élévation linéaire de température jusqu'en θ , et $v(\theta, t)$ l'évolution de v à la température θ demeurant constante pendant le temps t .

En dérivant (64) par rapport au temps puis en faisant $t=0$, nous avons:

$$(65) \quad \omega(\theta) = \frac{v'_t(\theta, 0)}{1-v(\theta, 0)}$$

Nous allons nous attacher à chercher une expression plus commode pour ω , en effet (64) a l'ambition de donner $v(\theta, t)$ ce qui suppose que l'on ne connaît pas la valeur de sa dérivée.

Une observation non critique d'une courbe de thermobalance où l'on a stabilisé la température semble montrer que les courbes $v(\theta)$ et $v(\theta, t)$ se raccordent selon une tangente qui apparaît commune. Mais en réalité l'on ne peut pas affirmer que c'est l'inertie de chauffage qui ne soit pas responsable de cette apparence.

Nous allons faire la démonstration dans le cas très particulier -qui est d'ailleurs de beaucoup le plus usuel- de la loi linéaire d'élévation de température.

$$\alpha \theta = t$$

où α est l'inverse de la vitesse.

Soit le charbon chauffé jusqu'à la température θ_0 , dès l'instant où il atteint cette température sa décomposition est donnée par la valeur de $v(\theta_0, 0)$; cette température étant maintenue constante pendant le court intervalle de temps Δt_0 , la décomposition est devenue au stade $v(\theta_0, \Delta t_0)$ donné par (64):

$$(66) \quad 1 - v(\theta_0, \Delta t_0) = [1 - v(\theta_0, 0)] e^{-\omega(\theta_0) \cdot \Delta t_0}$$

soit en utilisant (65) avec un développement limité au premier ordre (choisir Δt_0 suffisamment petit pour que le développement soit valable quelque soit ω):

$$(67) \quad 1 - v(\theta_0, \Delta t_0) = [1 - v(\theta_0, 0)] \left[1 - \frac{v'_t(\theta_0, 0) \cdot \Delta t_0}{1 - v(\theta_0, 0)} \right]$$

Reprenons le charbon à θ_0 mais au lieu de stabiliser la température, nous la laisserons s'élever encore de $\Delta \theta$ tel que la décomposition soit devenue la même que dans le cas où ce charbon restait Δt_0 à θ_0 . En développant au premier ordre:

$$1 - v(\theta_0 + \Delta \theta, 0) = 1 - v(\theta_0, 0) - v'_\theta(\theta_0, 0) \cdot \Delta \theta$$

Puisque par le choix de $\Delta \theta$ les deux premiers membres sont égaux, il vient simplement:

$$(68) \quad v'_\theta(\theta_0, 0) \Delta \theta = v'_t(\theta_0, 0) \Delta t_0$$

La véritable difficulté du problème réside dans le calcul de $\Delta \theta$ en fonction de Δt_0 . Lorsque le charbon voit sa température s'élever de θ_0 à $\theta_0 + \Delta \theta$, la décomposition est la résultante de deux phénomènes:

1°)- il y a décomposition selon la loi cinétique durant le temps $\Delta t = \alpha \Delta \theta$ ($\Delta t < \Delta t_0$ selon toute évidence);

2°)- mais les coefficients de la loi cinétique varient continûment en fonction de θ jusqu'à atteindre leur valeur au point $\theta_0 + \Delta \theta$

Si nous choisissons $\Delta \theta$ suffisamment petit, on peut négliger les variations des coefficients à condition de prendre pour ces derniers leurs valeurs en un point θ'_0 tel que

$$\theta_0 < \theta'_0 < \theta_0 + \Delta \theta$$

et la décomposition atteint la valeur $v(\theta'_0, \Delta t)$ solution de:

$$1 - v(\theta'_0, \Delta t) = [1 - v(\theta'_0, 0)] e^{-\alpha \omega(\theta'_0) \Delta \theta} \neq [1 - v(\theta_0, 0)] [1 - \alpha \omega(\theta_0) \Delta \theta]$$

Lorsque $\Delta \theta$ et Δt_0 tendent vers zéro, $\theta'_0 \rightarrow \theta_0$ et en comparant à (67) les limites sont égales:

$$[1 - v(\theta_0, 0)] [1 - \omega(\theta_0) \Delta t_0] = [1 - v(\theta_0, 0)] [1 - \alpha \omega(\theta_0) \Delta \theta]$$

à la limite nous avons donc:

$$\frac{\Delta t_0}{\Delta \theta} = \alpha$$

En écrivant (68) sous la forme:

$$\frac{\Delta t_0}{\Delta \theta} = \frac{v'_\theta(\theta_0, 0)}{v'_t(\theta_0, 0)}$$

nous avons la relation entre les deux dérivées partielles premières au temps zéro:

$$v'_\theta(\theta_0, 0) = \alpha v'_t(\theta_0, 0)$$

dans ces conditions la formule cinétique de la décomposition est:

$$(69) \quad v(\theta, t) = 1 - [1 - v(\theta)] e^{\frac{v'_\theta(\theta)}{v(\theta)-1} \cdot \frac{t}{\alpha}}$$

La courbe thermopondérale à la température θ_0 -atteinte par la loi de chauffe linéaire $t = \alpha \theta$ -maintenue constante s'écrit (puisque la rupture des chaînes n'est pas cinétique):

$$(70) \quad M_{\theta_0}(t) = M_1(\theta_0) + \gamma N(\theta_0) \left[1 - [1 - v(\theta_0)] e^{\frac{-v'_\theta(\theta_0)}{1-v(\theta_0)} \cdot \frac{t}{\alpha}} \right]$$

Si l'on prend $\theta_0 \geq \theta_2$ on voit très bien la présence de l'exponentielle que $M_V(t) \rightarrow M_{V\infty}$ au bout d'un temps infini.

Vingt-septième énoncé:

Les matières volatiles totales ne sont libérées qu'au bout d'un temps infini dans le cas où la température est stabilisée au delà de la température de la dernière rupture de chaîne. Si la température est stabilisée en deçà la limite atteinte est inférieure à $(M_V)_\infty$.

La deuxième proposition de cet énoncé provient des deux inégalités:

$$\theta_0 < \theta_2 \text{ entraîne } \begin{cases} M_1(\theta_0) < M_1(\theta_2) \\ N(\theta_0) < N \end{cases}$$

Vérification expérimentale:

La formule (70) suppose pour son application directe la connaissance de $M_1(\theta)$ et de $\gamma N(\theta)$, cependant avec la courbe thermopondérale seule on ne peut pas déterminer θ_2 et γN , nous sommes donc conduits à utiliser la méthode suivante:

À la température θ_0 donnée, effectuons quatre mesures à quatre instants différents t_1, t_2, t_3, t_4 , et formons l'expression:

$$A = \frac{M_{V_{\theta_0}}(t_3) - M_{V_{\theta_0}}(t_1)}{M_{V_{\theta_0}}(t_4) - M_{V_{\theta_0}}(t_2)}$$

par application de (70) il vient simplement:

$$A = \frac{e^{-\frac{v'(\theta_0)}{1-v(\theta_0)} \frac{t_1}{\alpha}} - e^{-\frac{v'(\theta_0)}{1-v(\theta_0)} \frac{t_2}{\alpha}}}{e^{-\frac{v'(\theta_0)}{1-v(\theta_0)} \frac{t_3}{\alpha}} - e^{-\frac{v'(\theta_0)}{1-v(\theta_0)} \frac{t_4}{\alpha}}}$$

L'expérience a été faite sur deux charbons:

θ	SAINTE-FONTAINE				LA HOUE			
	100	150	200	300	100	130	200	300
Omn;	8,30	18,63	21,69	26,27	9,70	14,78	22,02	26,94
0	11,10	19,67	22,31	26,64	11,75	16,18	22,86	27,43
0	13,10	20,67	23,04	26,94	13,60	17,40	23,62	27,88
0	14,25	21,12	23,43	27,17	14,52	17,70	24,06	28,06

Les caractéristiques thermopondérales de ces charbons sont:

Pour $\frac{1}{\alpha} = 3$

SAINTE-FONTAINE

LA HOUE

$$v = 0,00312$$

$$v = 0,00240$$

$$\theta_m = 150$$

$$\theta_m = 130$$

$$(Mv)_\infty = 0,306$$

$$(Mv)_\infty = 0,319$$

$$(Mv)_I = 0,108$$

$$(Mv)_I = 0,087$$

La valeur déduite pour ρ est respectivement 0,0310 et 0,0207, ce qui permet le calcul de $v(\theta)$ et $v'(\theta)$.

θ	SAINTE-FONTAINE		LA HOUE	
	v	v'	v	v'
100	0,174	0,00098	0,340	0,00190
130			0,459	0,00268
150	0,099	0,00154		
200	0,031	0,00108	0,105	0,00021
300	0,005	0,00017	0,029	0,00005

On calcule ensuite A à partir des valeurs expérimentales puis de la formule théorique

$$t_1 = 30$$

$$t_2 = 60$$

$$t_3 = 120$$

$$t_4 = 180 \text{ mn.}$$

θ	SAINTE-FONTAINE		LA HOUE	
	exp.	théorique	exp.	théorique
100	1,52	1,49	1,41	1,49
130			1,73	1,70
150	1,41	1,40		
200	1,21	1,16	1,53	1,19
300	1,26	1,26	1,49	1,52

B. - APPLICATION AU CALCUL DE L'ENERGIE EQUIVALENTE D'ACTIVATION DE LA DESTRUCTION DES MICELLES

1°)- Definition:

Nous venons de bloquer dans le terme $w(\theta)$ le produit de la constante cinétique et de la proportion de micelles décomposables à la température considérée, soit $z(\theta)$ cette proportion, admettons d'abord que la loi d'ARRHENIUS est applicable à notre problème:

$$(7I) \quad w(\theta) = B z(\theta) \cdot e^{\frac{-E_0}{R(T_1+\theta)}}$$

Où B est, rappelons-le, le facteur de fréquence et E_0 l'énergie d'activation. Nous appellerons "énergie équivalente d'activation", une fonction $E(\theta)$ de la température telle que:

$$(7I \text{ bis}) \quad w(\theta) = B \cdot e^{\frac{-E(\theta)}{R(T_1+\theta)}}$$

C'est à dire qu'entre la proportion de micelles décomposables et l'énergie équivalente d'activation, nous avons la relation:

$$(72) \quad \ln z(\theta) = \frac{E_0 - E(\theta)}{R(T_1+\theta)}$$

2°)- Variations de $w(\theta)$:

La formule (69) nous montre que:

$$(73) \quad w(\theta) = \frac{v'(\theta)}{\alpha [1-v(\theta)]}$$

Nous nous proposons d'en étudier les variations. On calcule classiquement que la dérivée de cette fonction a pour signe celui du polynôme:

$$P(\theta) = -\frac{3p^2}{16\theta_m^2} \theta^4 + \frac{p^2}{2\theta_m} \theta^3 - \frac{p^2\theta^2}{2} + \left(\frac{p^2\theta_m}{4} - \frac{3}{\theta_m}\right)\theta + \left(2 - \frac{p^2\theta_m^2}{16}\right)$$

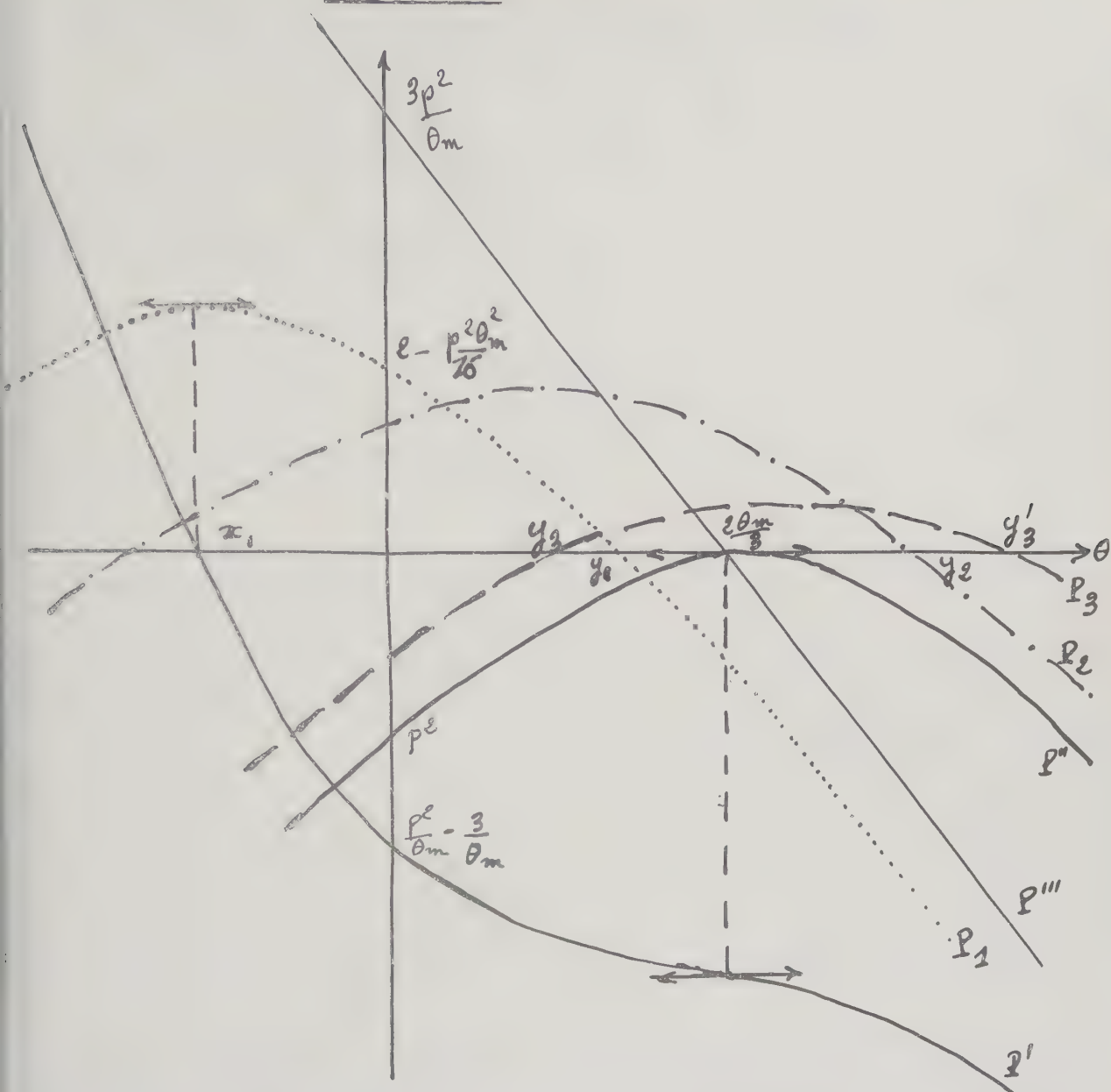
calculons-en les trois dérivées successives:

$$P'(\theta) = -\frac{3p^2}{4\theta_m^2} \theta^3 + \frac{3p^2}{2\theta_m} \theta^2 - p^2\theta + \left(\frac{p^2\theta_m}{4} - \frac{3}{\theta_m}\right)$$

$$P''(\theta) = -\frac{9p^2}{4\theta_m^2} \theta^2 + \frac{3p^2}{\theta_m} \theta - p^2$$

$$P'''(\theta) = -\frac{9p^2}{2\theta_m^2} \theta + \frac{3p^2}{\theta_m}$$

Figure 33



En remontant dans l'ordre des dérivées, on construit facilement:

pour la dérivée troisième: une droite;

" " " seconde : une parabole de tangente au sommet l'axe des abscisses

" " " première : une cubique à point d'inflexion à tangente horizontale

Cette cubique sans cesse décroissante a pour ordonnée à l'origine $p^2\theta_m/4 - 3/\theta_m$, par conséquent si $p\theta_m < \sqrt{12}$, le point d'intersection avec l'axe des abscisses est à abscisse négative x_1 , et la courbe p_1 coupe l'axe des abscisses en un seul point d'abscisse positive y_1 .

Si $p\theta_m > \sqrt{12}$, le sommet de la quartique est dans le premier quadrant, mais deux cas peuvent se produire:

$\sqrt{12} < p\theta_m < \sqrt{32}$ courbe L_2 : une seule racine positive y_2

$p\theta_m > \sqrt{32}$ courbe L_3 : deux racines positives y_3, y'_3

et même en accroissant $p\theta_m$ il se peut qu'il n'y ait plus de racine réelle.

Vingt-huitième énoncé:

Du point de vue cinétique, selon le coefficient $-w$ il existe trois types de charbon:

a)- pour $p\theta_m < \sqrt{32}$, $-w(\theta)$ croît puis décroît;

b)- pour $p\theta_m > \sqrt{32}$, $-w(\theta)$ décroît, croît et enfin décroît;

c)- pour $p\theta_m$ encore plus élevé, $-w(\theta)$ décroît constamment quand croît la température.

Pour se rendre compte des ordres de grandeur, nous avons dressé le tableau suivant:

TABLEAU X

REPERE	DESIGNATION	VALEURS MOYENNES DE			
		T. °K	θ_m	p	$p\theta_m$
Z	GRAS A	597	161	0,0349	5,62
A B C O P Q R S	GRAS B	607	122	306	3,73
J K L M N	FREYMING	567	124	208	2,58
D E F G H I	P ^{te} ROSSELIE	612	100	295	2,95
T U V X Y Z	FLAMBANTS SECS	591	100	163	1,63

Comme $\sqrt{32} = 5,66$ et que $\sqrt{12} = 3,47$, tous les charbons lorrains sont dans le cas (a), mais on voit par le WENDEL III qu'avec une augmentation du pouvoir cokéfiant il est possible d'envisager avec certains charbons l'existence de (b) et même de (c).

A partir de ces cinq groupes de valeurs on a pu calculer (tableau XI) les variations du coefficient cinétique reproduites sur le graphique 73.

Neuvième loi:

Pour tous les charbons lorrains chauffés à 3°/mn le coefficient cinétique a pratiquement la même valeur (0,4) à la température $50 < \theta < 70$. En dessous le coefficient cinétique les classe selon leur pouvoir cokéfiant, et au dessus selon l'ordre inverse.

3°)- Le coefficient thermique:

Rappelons qu'en cinétique chimique on définit le "coefficient thermique" par le rapport des constantes cinétiques prises à 10° de différence, soit ici:

$$(74) \quad Q_{10}(\theta) = \frac{\omega(\theta+10)}{\omega(\theta)}$$

Le tableau XII donne les valeurs du coefficient thermique pour les cinq sortes de charbons lorrains. Sans avoir besoin de tracer le graphique, la vue du tableau nous dicte:

Dixième loi:

Les charbons gras sont caractérisés par un minimum de leur coefficient thermique en fonction de la température. Alors que pour tous les charbons ce coefficient thermique croît sans cesse (ainsi que pour le gras B après son minimum), dans le cas du gras A il y a une limite supérieure (de l'ordre de 1,3).

Utilisons la relation d'ARRHENIUS (71) appliquée à la définition (74) mise sous forme logarithmique:

$$2,303 \log Q_{10}(\theta) = \frac{E(\theta)}{(\theta+T_1)R} - \frac{E(\theta+10)}{R(T_1+\theta+10)}$$

Si nous exprimons les énergies d'activation en calories, il faut prendre $R = 1,98$, et l'expression précédente devient :

$$(75) \quad \log Q_{10}(\theta) \approx 2,19 \frac{E(\theta)}{(T_1+\theta)^2}$$

ce qui permet le calcul de l'énergie équivalente d'activation (tableau XIII) reportée sur le graphique 74.

4°)- Discontinuités dans les énergies de destruction des micelles

Ce qui frappe tout de suite l'esprit c'est que sur le graphique 74 on ne voit pas de courbes curvilignes, mais il est net que les points calculés dessinent des lignes brisées. Nous allons commencer à commenter cette observation. Pousser à fond la question nécessiterait des développements qui entraîneraient tout un travail trop important de mécanique quantique pour que nous ayons eu le loisir de les entreprendre; nous nous contenterons d'en esquisser la philosophie; soit:

$$(76) \quad Z(\theta) = (T_1+\theta)R \zeta(\theta)$$

La fonction $\zeta(\theta)$ représente la proportion de micelles ayant une possibilité de se décomposer à la température θ , si elles ne l'ont pas encore fait c'est pour des raisons cinétiques: la quantité de micelles pouvant se décomposer dans l'unité de temps est limitée. En élevant la température cette proportion ne peut que croître - ou rester stationnaire - ; la fonction $\zeta(\theta)$ croît donc de façon monotone pour atteindre à une température donnée la valeur unitaire: toutes les micelles sont alors entrées dans leur domaine de destruction.

TABLEAU XI

VARIATIONS DU COEFFICIENT CINETIQUE

(unité de temps: la minute)

θ	0	10	20	30	40	50	60
GRAS A	0.126	0.125	0.118	0.105	0.0835	0.0609	0.0404
GRAS B	0.0891	0.0799	0.0698	0.0576	0.0465	0.0385	0.0335
FREYMING	0.0512	0.0464	0.0428	0.0410	0.0413	0.0428	0.0465
P ^{te} ROSSELLE	0.0771	0.0674	0.0563	0.0470	0.0396	0.0344	0.0321
FL. SECS	0.0345	0.0310	0.0294	0.0286	0.0283	0.0300	0.0326

θ	70	80	90	100	110	120	130
GRAS A	0.0244	0.0147	0.0138	0.0163	0.0201	0.0258	0.0329
GRAS B	0.0301	0.0299	0.0316	0.0343	0.0385	0.0445	0.0515
FREYMING	0.0527	0.0594	0.0687	0.0792	0.0914	0.105	0.121
P ^{te} ROSSELLE	0.0319	0.0342	0.0381	0.0432	0.0510	0.0621	0.0779
FL. SECS	0.0365	0.0414	0.0474	0.0545	0.0635	0.0744	0.0870

θ	140	150	160	170	180	190	200
GRAS A	0.0403	0.0480	0.0564	0.0682	0.0858	0.108	0.136
GRAS B	0.0618	0.0738	0.0953	0.132	0.206	0.356	0.656
FREYMING	0.141	0.165	0.193	0.236	0.300	0.379	0.541
P ^{te} ROSSELLE	0.101	0.142	0.198	0.308	0.484	0.764	1.20
FL. SECS	0.102	0.123	0.148	0.183	0.244	0.332	0.542

TABLEAU XII

VARIATIONS DU COEFFICIENT THERMIQUE

θ	0	10	20	30	40	50	60
GRAS A	0.992	0.944	0.889	0.795	0.730	0.664	0.605
GRAS B	0.896	0.873	0.824	0.807	0.828	0.870	0.898
FREYMING	0.906	0.923	0.958	1.01	1.04	1.09	1.13
P ^{te} ROSSELLE	0.875	0.835	0.835	0.843	0.868	0.943	0.994
FL. SECS	0.898	0.947	0.972	0.990	1.06	1.09	1.12

θ	70	80	90	100	110	120	130
GRAS A	0.604	0.879	1.18	1.23	1.28	1.27	1.23
GRAS B	0.994	1.06	1.09	1.12	1.15	1.15	1.18
P ^{te} ROSSELLE	1.07	1.11	1.13	1.18	1.22	1.25	1.30
FL. SECS	1.13	1.14	1.15	1.16	1.17	1.17	1.17
FREYMING	1.13	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.16

θ	140	150	160	170	180	190
GRAS A	1.19	1.18	1.21	1.26	1.26	1.26
GRAS B	1.20	1.30	1.40	1.56	1.72	1.84
FREYMING	1.17	1.17	1.22	1.27	1.26	1.43
P ^{te} ROSSELLE	1.40	1.40	1.55	1.57	1.58	1.58
FL. SECS	1.20	1.20	1.24	1.33	1.36	1.63

TABLeAU XIII

VARIATIONS DE L'ENERGIE EQUIVALENTE L'ACTIVATION (en Kcal.)

	0	10	20	30	40	50	60
GRAS A	-3.1	-20.2	-41.6	-84.5	-121	-163	-206
GRAS B	-38.8	-49.3	-72.5	-82.8	-75.5	-57.8	-45.8
FREYMING	-30.2	-25.6	-14.3	+3.9	+13.7	+31.7	+45.7
P ^{te} ROSSELLE	-47.5	-66.4	-68.5	-67.0	-56.8	-24.1	-3.0
FL. SECS	-41.1	-19.1	-9.9	-3.4	+21.8	+34.2	+45.4

	70	80	90	100	110	120	130
GRAS A	-213	-56.1	+74.5	+95.8	+117	+117	+104
GRAS B	-3.2	+29.0	+40.4	+53.8	+68.8	+70.8	+85.8
FREYMING	+47.2	+56.1	+57.8	+59.3	+61.4	+63.1	+69.2
P ^{te} ROSSELLE	+29.6	+47.3	+57.2	+80.2	+99.5	+114	+138
FL. SECS	+50.8	+56.2	+61.9	+68.0	+74.3	+76.5	+78.6

	140	150	160	170	180	190
GRAS A	+90.5	+88.1	+104	+131	+134	+137
GRAS B	+96.5	+143	+189	+255	+320	+368
FREYMING	+75.5	+77.8	+101	+124	+124	+195
P ^{te} ROSSELLE	+181	+186	+248	+263	+273	+280
FL. SECS	+93.5	+96.5	+117	+157	+175	+283

GRAPHIQUE 73

VARIATIONS DU COEFFICIENT CINETIQUE

Formules:

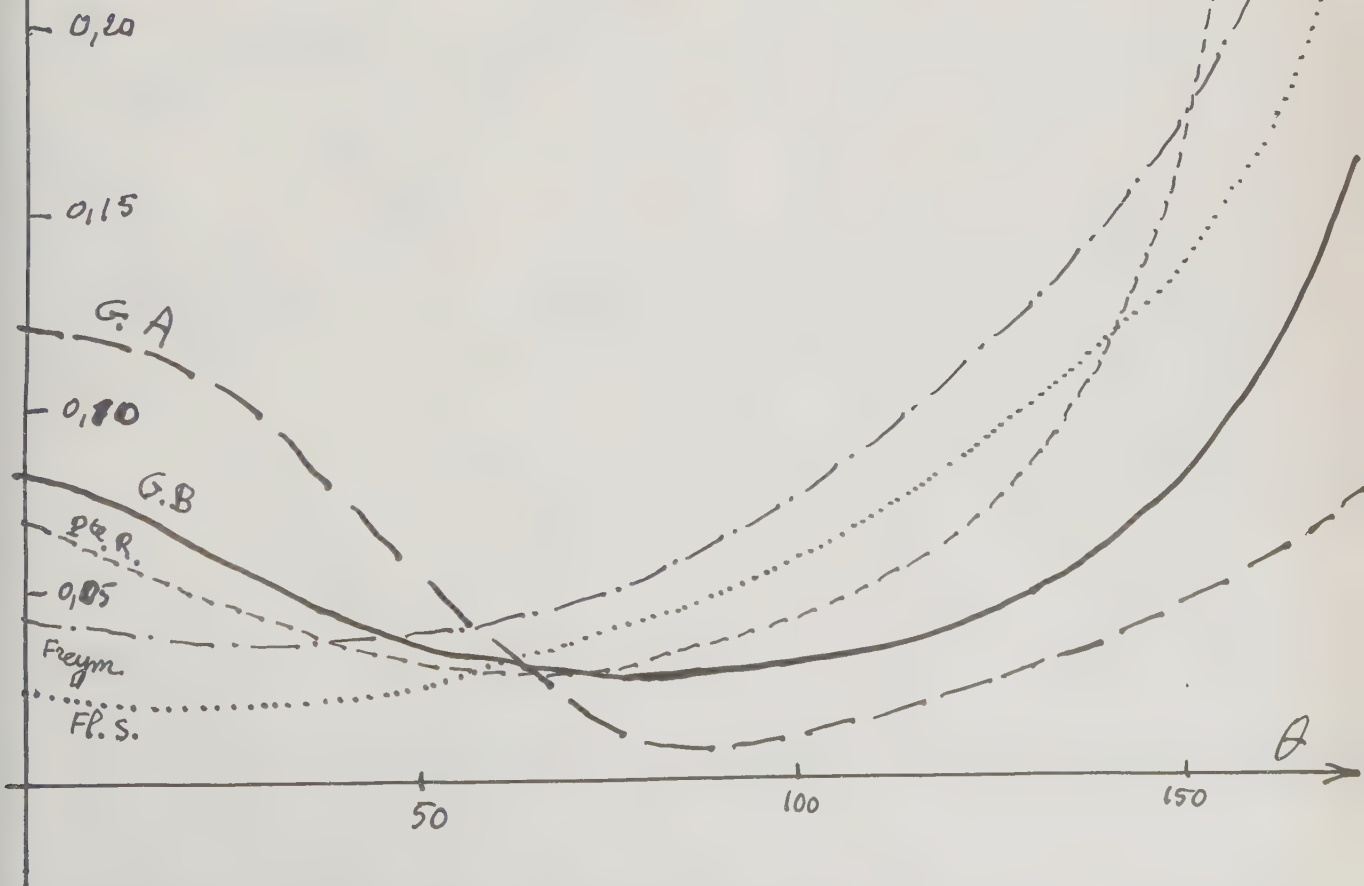
gras A 0,0523
$$\frac{2,41 - 0,0594\theta + 0,000468\theta^2 - 0,000000945\theta^3}{1 - 0,0245\theta + 0,000304\theta^2 - 0,000000945\theta^3}$$

gras B 0,0459
$$\frac{1,94 - 0,0449\theta + 0,000422\theta^2 - 0,000000958\theta^3}{1 - 0,0143\theta + 0,000324\theta^2 - 0,000000958\theta^3}$$

- 0,30 Freyming 0,312
$$\frac{1,64 - 0,0275\theta + 0,000401\theta^2 - 0,000000435\theta^3}{1 - 0,00668\theta + 0,000108\theta^2 - 0,000000435\theta^3}$$

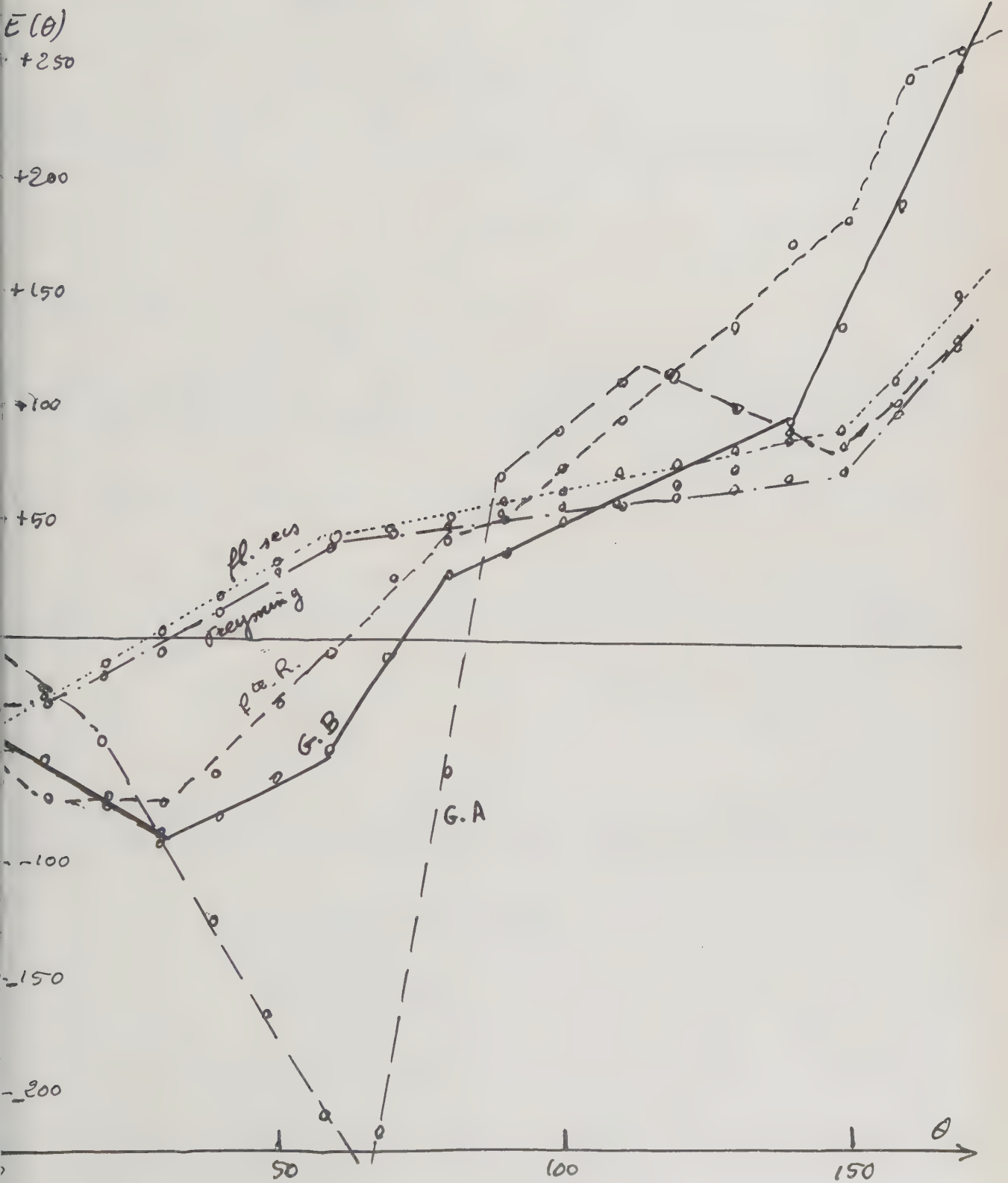
- 0,25 Pte Rosselle 0,0443
$$\frac{1,74 - 0,0404\theta + 0,000439\theta^2 - 0,000000109\theta^3}{1 - 0,0109\theta + 0,000217\theta^2 - 0,000000109\theta^3}$$

flambants secs 0,0245
$$\frac{1,41 - 0,0195\theta + 0,000311\theta^2 - 0,000000332\theta^3}{1 - 0,00332\theta + 0,0000684\theta^2 - 0,000000332\theta^3}$$



GRAPHIQUE 74

VARIATIONS DE L'ENERGIE EQUIVALENTE D'ACTIVATION



Supposons d'abord que:

$$z(0) = 0$$

par le fait de (71):

$$\omega(0) = 0$$

et par (73):

$$\omega(0) = \frac{-v'(0)}{\alpha(1-v(0))} = 0$$

or selon le sixième énoncé (page 94) $v(0)$ est nul donc en particulier ne peut pas être infini, notre hypothèse conduit alors à écrire que:

$$v'(0) = \frac{p}{2} \left(1 + p \frac{\theta_m}{4} \right) = 0$$

ce qui est absurde, donc

$$z(0) \neq 0$$

Forme complète du sixième énoncé;

Il faut pour détruire une micelle quelconque une température supérieure à celle où se rompent les chaînes les plus fragiles. Quoique une proportion non nulle de micelles alors libres soit dans leur domaine de décomposition, la destruction n'est pas apparente pour des raisons de pure cinétique.

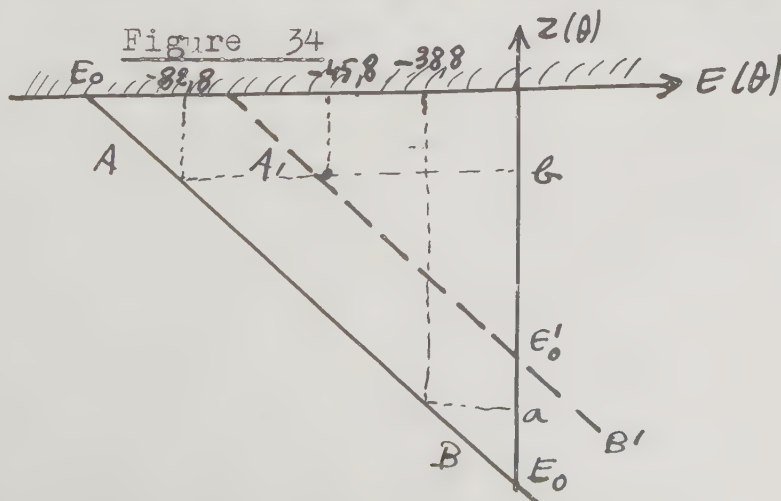
N.B. Ceci est d'ailleurs confirmé par la valeur, très faible, de $v'(0)$: de l'ordre de 0,05).

Soit α la valeur non nulle de $z(0)$, et inférieure à 1; $z(0)$ croît de façon monotone dans le domaine négatif de θ à zéro; il s'en suit que $z(\theta)$ croît lui aussi de façon monotone de RT, α à zéro.

Avec le changement (76) de fonction proposé, (72) s'écrit:

$$(77) \quad z(\theta) = E_0 - E(\theta)$$

c'est à dire que sur la figure 34 dans le système d'axes rectangulaires $z(\theta), E(\theta)$, nous avons la demi-droite (AB) de pente -1, d'ordonnée à l'origine E_0 (ayant une valeur négative);



Nous allons faire le raisonnement dans le cas du gras B où $E(0) = -38,8$ Kcal qui donne pour $Z(0)$ la valeur a . Il est clair que jusqu'à $\theta = 30$, $E(\theta)$ continuant à décroître dans les valeurs négatives jusqu'à $-82,8$ Kcal. , $Z(\theta)$ pourra s'élever jusqu'à la valeur b . Mais au-delà comme $E(\theta)$ commence à croître il faut bien imaginer un déplacement -vers la droite et parallèlement à sa position initiale- de la demi-droite. Par exemple $E(60) = -45,8$ Kcal. , pour que Z n'ait pas décru, la position minimum est selon $A'B'$, ce qui implique un accroissement de E_0 jusqu'en E'_0 .

La signification est assez simple: il existe dans le charbon plusieurs types de micelles, chaque type ayant un seuil de température de décomposition propre et une énergie propre; mais il est évident que plus le seuil a une valeur élevée plus l'énergie sera élevée. Ce qui nous fait comprendre que pour permettre à $Z(\theta)$ de croître il nous est une obligation d'élever la valeur de E_0 .

A partir du moment où $E(\theta)$ se stabilise, c'est le cas du gras A au-delà de $\theta = 170$, c'est qu'alors Z a atteint la valeur unité: toutes les micelles sont décomposables.

C. - DECOMPOSITION DES MICELLES SELON LA LOI DE CHAUFFE

Il est bien entendu que dans tout ce qui suit nous nous bornerons au cas particulier -le plus utilisé d'ailleurs- de la loi de chauffe linéaire. Le problème à résoudre est de déterminer les valeurs des cinq paramètres de la fusion passagère d'un charbon dans une loi de chauffe donnée:

$$t = \beta \theta$$

connaissant les valeurs obtenues par la loi de chauffe:

$$t = \alpha \theta$$

(rappelons que nous avons fait les calculs dans le huitième chapitre avec $\alpha = 1/3$, l'unité de temps étant la minute)

1°)- Propriétés du faisceau $v(\theta)$:

La loi de décomposition des micelles dépend d'un paramètre ρ qui se conserve pour un charbon donné -quelque soit le mode de fusion- et du paramètre θ_m qui lui dépend du mode de fusion passagère. Nous allons étudier le cas d'un charbon -donc à ρ invariable- subissant différents types de fusion, donc en faisant varier le paramètre θ_m .

formule (16) page 98: $v(\theta) = 1 - e^{-\frac{\rho^2 \theta}{2}} \left[1 - \frac{\rho^2 \theta \theta_m}{8} + \frac{\rho^2 \theta^2}{4} - \frac{\rho^2 \theta^3}{8 \theta_m} \right]$

Ecrivons cette formule pour deux valeurs θ_{m1} , θ_{m2} du paramètre et regardons les dispositions respectives des deux courbes correspondantes. En faisant la différence membre à membre, l'équation obtenue aura pour racines les abscisses des points communs aux deux courbes. Le calcul très simple montre qu'il y a dégénérescence en trois équations:

$$\begin{cases} e^{-\frac{\rho^2 \theta}{2}} = 0 \\ \frac{\rho^2 \theta}{8} = 0 \\ \theta_{m1} - \frac{\theta^2}{\theta_{m1}} = \theta_{m2} - \frac{\theta^2}{\theta_{m2}} \end{cases}$$

Les deux premières correspondent à l'asymptote commune et à l'intersection à l'origine. La dernière montre qu'il y a un quatrième point qui est situé à distance finie, son abscisse est la moyenne géométrique des températures des points d'inflexion des deux courbes données:

$$\theta = \sqrt{\theta_{m1} \cdot \theta_{m2}}$$

$$v(\sqrt{\theta_{m1} \cdot \theta_{m2}}) = 1 - e^{-\frac{\rho^2 \sqrt{\theta_{m1} \cdot \theta_{m2}}}{2}} \left[1 - \frac{\rho^2 \theta_m \sqrt{\theta_{m1} \cdot \theta_{m2}}}{8} + \frac{\rho^2 \theta_m \cdot \theta_{m2}}{4} - \frac{\rho^2 (\theta_m \theta_{m2})^{3/2}}{8 \theta_m} \right]$$

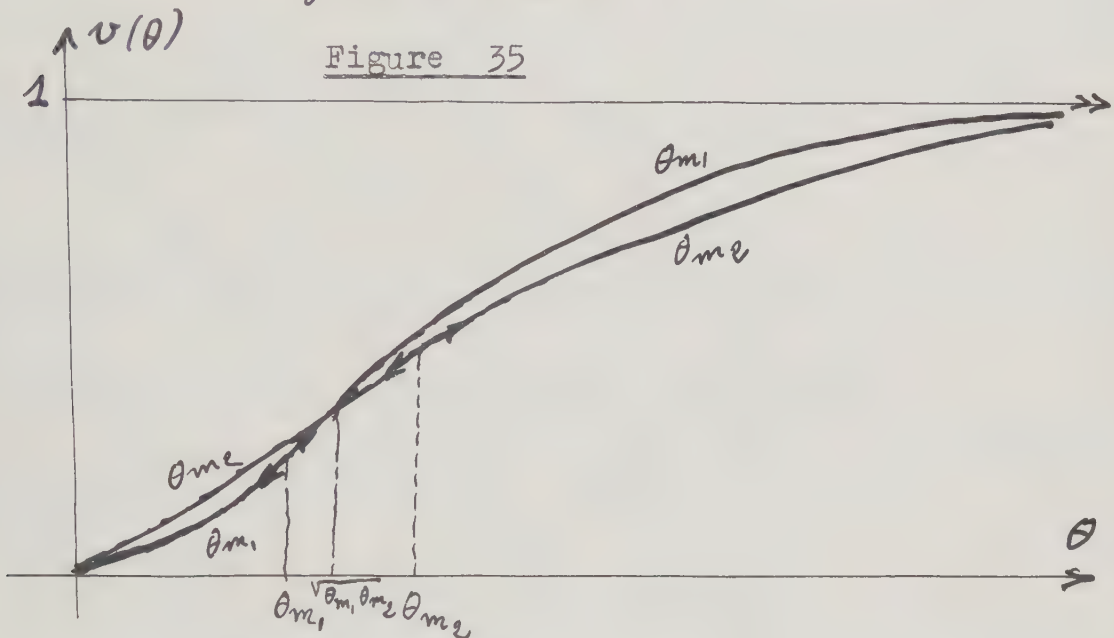
Si l'on forme la différence des dérivées en ce point commun:

$$(78) \quad v'_{\theta_{m_1}}(\sqrt{\theta_{m_1}, \theta_{m_2}}) - v'_{\theta_{m_2}}(\sqrt{\theta_{m_1}, \theta_{m_2}}) = \frac{p^2}{4} e^{-\frac{p}{2}\sqrt{\theta_{m_1}, \theta_{m_2}}} (\theta_{m_2} - \theta_{m_1})$$

ce qui permet de placer les deux courbes l'une par rapport à l'autre suivant les valeurs respectives de θ_{m_1} et θ_{m_2} (on peut vérifier également en prenant les dérivées à l'origine).

Au passage notons que si l'on fait tendre θ_{m_2} vers θ_{m_1} , on démontre du même coup que le point d'inflexion est point caractéristique du faisceau, en d'autres termes le faisceau admet pour enveloppe le lieu des points d'inflexion, c'est à dire la courbe d'équation:

$$y(\theta) = 1 - e^{-\frac{p\theta}{2}}$$



Vingt-neuvième énoncé:

Si un charbon peut se décomposer de deux façons, les deux courbes thermopondérales se recoupent en un point qui a pour abscisse la moyenne géométrique des abscisses des points d'inflexion des deux courbes.

2°)- Relation entre les abscisses de deux points d'inflexion pour deux lois de chauffe voisines:

Prenons deux lois de chauffe caractérisées par les coefficients α et β . Ces deux lois conduisent à deux courbes $v_\alpha(\theta)$ et $v_\beta(\theta)$ ayant un point d'inflexion aux abscisses respectives $\theta_{m\alpha}$ et $\theta_{m\beta}$. En plus elles ont un point commun d'abscisse $\sqrt{\theta_{m\alpha} \theta_{m\beta}}$. En ce point si nous arrêtons de chauffer, le charbon évoluera à température constante avec le même coefficient cinétique quelle que soit la loi de chauffe précédente, et la formule (59) (page 202) permet d'écrire la double égalité de l'évolution à température constante à partir du point commun:

$$v(\sqrt{\theta_{m\alpha} \cdot \theta_{m\beta}}, t) = 1 - \left[1 - v(\sqrt{\theta_{m\alpha} \cdot \theta_{m\beta}}) \right] e^{-\frac{v'(\sqrt{\theta_{m\alpha} \cdot \theta_{m\beta}}) \cdot \frac{t}{\alpha}}{v(\sqrt{\theta_{m\alpha} \cdot \theta_{m\beta}}) - 1}}$$

$$= 1 - \left[1 - v_{\beta}(\sqrt{\theta_{m\alpha} \cdot \theta_{m\beta}}) \right] e^{-\frac{v'_{\beta}(\sqrt{\theta_{m\alpha} \cdot \theta_{m\beta}}) \cdot \frac{t}{\beta}}{v_{\beta}(\sqrt{\theta_{m\alpha} \cdot \theta_{m\beta}}) - 1}}$$

qui se réduit à: $\beta v'_{\alpha}(\sqrt{\theta_{m\alpha} \cdot \theta_{m\beta}}) = \alpha v'_{\beta}(\sqrt{\theta_{m\alpha} \cdot \theta_{m\beta}})$

cette égalité s'explique en une équation du troisième degré en $\sqrt{\theta_{m\beta}}$:

$$(\theta_{m\beta})^{3/2} - 2 \left[\theta_{m\alpha}^{1/2} + \frac{1}{p \theta_{m\alpha}^{1/2}} \frac{\alpha - 3\beta}{\alpha - \beta} \right] \theta_{m\beta} + \left(\frac{8}{p} + \theta_{m\alpha} \right) \theta_{m\beta}^{1/2} - \left[\frac{8}{p^2} \theta_{m\alpha}^{1/2} + \frac{3\alpha - \beta}{\alpha - \beta} \frac{2\theta_{m\alpha}^{1/2}}{p} \right]$$

La résolution de cette équation est traitée dans l'appendice VII (page), on y trouvera que:

$$(79) \quad \theta_{m\beta} = \left[\sqrt{\theta_{m\alpha}} + \frac{2}{p \sqrt{\theta_{m\alpha}}} \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta} \right]^2$$

à condition que β soit compris entre $0,59 \alpha$ et $2,04 \alpha$, la précision est alors de quelques degrés. Au-delà la formule reste valable mais de façon très grossièrement approchée.

3°)- Extension à deux lois de chauffe quelconques:

Essayons de représenter graphiquement cette formule de passage (79). Raisonnons sur l'exemple numérique:

$$\sqrt{\theta_{m\alpha}} = 11,0 \quad p = 0,030 \quad \alpha = 0,333$$

$$\sqrt{\theta_{m\beta}} = 11,0 + 6,01 \frac{0,333 - \beta}{0,333 + \beta}$$

$$\text{valable pour } \beta \text{ variant de } 0,59 \cdot 0,333 = 0,196 \text{ à } 2,04 \cdot 0,333 = 0,679$$

on trouvera respectivement aux bornes:

$$\theta_{m\beta} = 158 \text{ et } 79$$

Reportons maintenant ces valeurs sur la figure 36 : c'est l'arc ABC. Étendons maintenant la courbe à gauche de A, la formule est à calculer avec:

$$\sqrt{\theta_{m\alpha}} = 12,6 \quad p = 0,030 \quad \alpha = 0,196$$

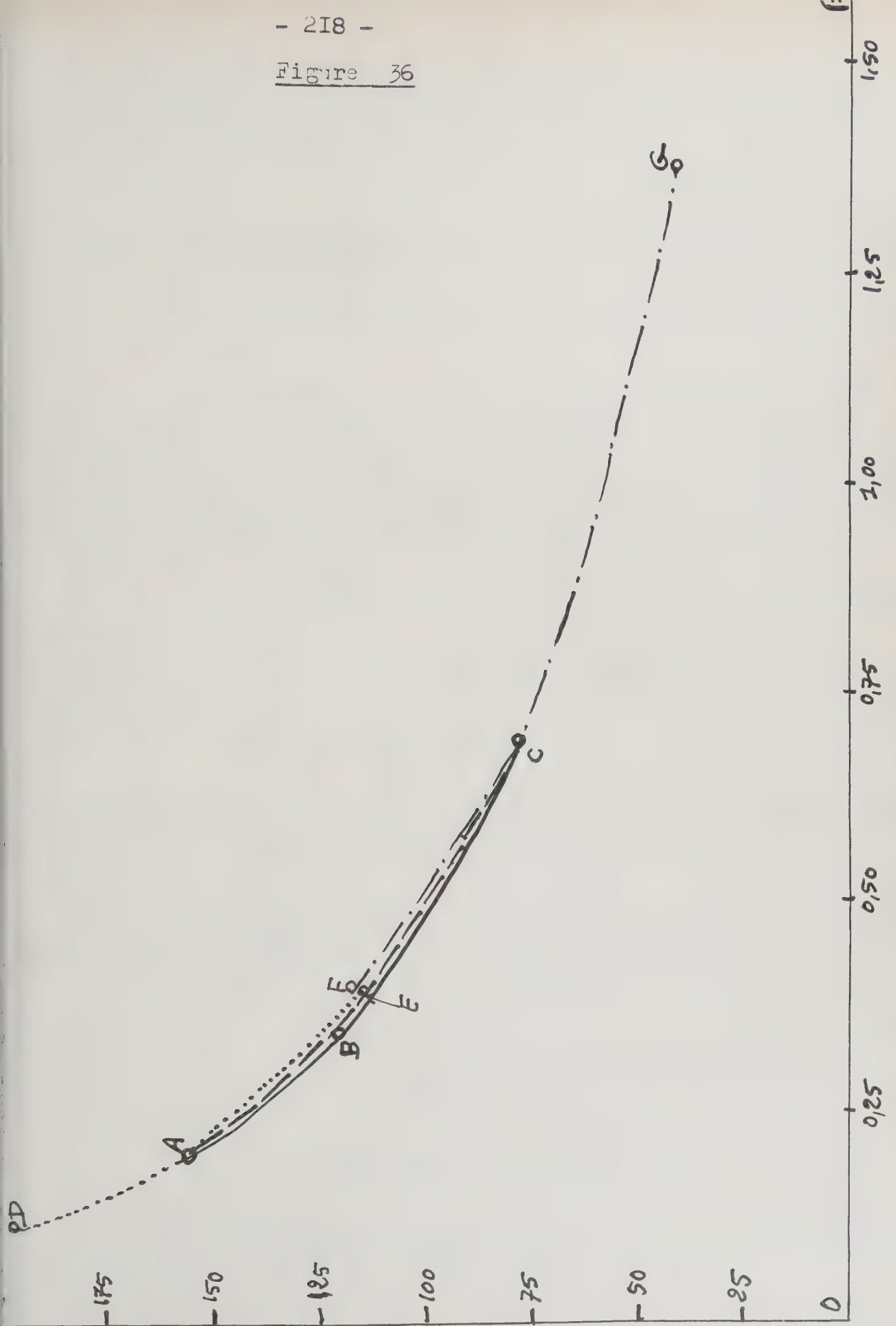
$$\sqrt{\theta_{m\beta}} = 12,6 + 5,30 \frac{0,196 - \beta}{0,196 + \beta}$$

$$\text{valable pour } \beta \text{ variant de } 0,59 \cdot 0,196 = 0,116 \text{ à } 2,04 \cdot 0,196 = 0,400$$

aux bornes: $\theta_{m\beta} = 195 \text{ et } 116$: arc DAE

A droite de C $\sqrt{\theta_{m\alpha}} = 8,9 \quad p = 0,030 \quad \alpha = 0,679$
on trouvera $\theta_{m\beta} = 118 \text{ et } 41$ (arc FCG) pour $0,394 \leq \beta \leq 1,38$

Figure 36



En recommençant ce procédé un certain nombre de fois on arrivera à la représentation graphique de la courbe $\theta_{m\beta}$ fonction de β (en trait interrompu long). Mais ce procédé présente trois inconvénients majeurs:

- a)- il faut tracer ce graphique pour chaque charbon;
- b)- il ne permet pas de calculer les valeurs exactes de $\theta_{m\beta}$ lorsque β augmente indéfiniment ou s'annule;
- c)- il ne donne pas la valeur théorique de $\theta_{m\beta}$ utile pour les développements ultérieurs.

Si nous voulions avoir une courbe plus précise, au lieu de faire varier β de $0,59\alpha$ à $2,04\alpha$, nous la ferions varier dans un intervalle plus petit contenant toujours α , en restreignant de plus en plus cet intervalle, l'arc ABC pourrait être assimilé à un segment de droite porté par la tangente en A en superposant tous ces segments de droite et en passant à la limite, il apparaît que la courbe représentant les variations de $\theta_{m\beta}$ ne serait autre que l'enveloppe des tangentes.

Dans le système d'axes $(\theta_{m\beta} - \beta)$, la tangente au point $(\theta_{m\alpha}, \alpha)$ a pour équation:

$$\theta_{m\beta} = \theta_{m\alpha} + (\beta - \alpha) (\theta_{m\beta})'_{\beta=\alpha}$$

soit en explicitant:

$$\theta_{m\beta} = \theta_{m\alpha} + \frac{2}{\beta} \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right)$$

On trouvera (appendice VIII) le détail du calcul menant à la relation finale:

(80)

$$\theta_{m\beta} = \theta_{m\alpha} + \frac{2}{\beta} \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right)$$

La formule précédente donne les variations de l'abscisse. En nous reportant à la page 98 (formule I6)

$$v(\theta_m) - 1 = -e^{-\frac{\rho\theta_m}{2}}$$

$$v'(\theta_m) = \frac{\rho}{2} e^{-\frac{\rho\theta_m}{2}}$$

par la relation entre les abscisses:

$$e^{\frac{\rho}{2}(\theta_{m\beta} - \theta_{m\alpha})} = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\frac{v'(\theta_{m\beta})}{v'(\theta_{m\alpha})} = \frac{v(\theta_{m\beta}) - 1}{v(\theta_{m\alpha}) - 1} = \frac{\beta}{\alpha}$$

Si nous nous souvenons que β et α sont les inverses des vitesses de montée en température:

Troisième énoncé:

Pour le point d'inflexion de la décomposition des micelles en fonction de la température:

- a)- son abscisse varie proportionnellement au logarithme de la vitesse de chauffe, le coefficient dépend de P
- b)- sa distance à l'asymptote est inversement proportionnelle à la vitesse de chauffe, ceci quelque soit le charbon
- c)- la tangente est inversement proportionnelle à la vitesse de chauffe, le coefficient de proportionnalité est comme précédemment indépendant du charbon.

Etude expérimentale:

Faisons cette étude avec le Sainte-Fontaine et le La Houve utilisés précédemment. Prenons comme base $\alpha = 0,333$. En effectuant les calculs numériques on arrive sur un gros écart entre les valeurs calculées et les déterminations expérimentales. Par contre en écrivant (80) avec un coefficient numérique:

$$\theta_{mp} = \theta_{md} + \frac{2}{(2,3)^2 P} T \frac{\alpha}{\beta}$$

(80 bis) $\theta_{mp} = \theta_{md} + \frac{0,87}{P} \log \frac{\alpha}{\beta}$

il y a une excellente corrélation (sauf pour 8°/mn où l'on trouve une valeur expérimentale supérieure attribuable au retard de mise en équilibre de température du creusé contenant le charbon vis à vis du couple placé à côté et qui est sans inertie thermique):

$1/\beta$	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4
	-11,7	-12,3	-7,1	-4,5	0	+3,7	+8,2	+18,0
H. $\theta_{mp\text{cal}}$	110,3	117,7	122,9	125,5	130	133,7	138,2	148,0
$\theta_{mp\text{exp}}$	111	118	122	124	130	138	140	158
	-13,1	-8,3	-4,7	-3,0	0	+2,5	+5,6	+12,2
F. $\theta_{mp\text{cal}}$	136,9	141,7	145,3	147,0	150	152,5	155,6	162,2
$\theta_{mp\text{exp}}$	134	138	148	146	150	154	157	169

Il s'en suit que les autres formules s'écrivent:

$$\frac{v'(\theta_{mp})}{v'(\theta_{md})} = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{1/5,19} \quad \frac{v(\theta_{mp}) - 1}{v(\theta_{md}) - 1} = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{1/5,19}$$

le rapport des dérivées est égal au rapport des pentes v' , et $v(\theta_{mp}) - 1$ est égal à la différence $(mv)_{\infty} - (mv)_{\text{I}}$ puisque les matières volatiles d'origine aliphatique s'éliminent dans la différence.

162	1,02	1,53	1,24	2,34	3,00	3,66	4,71	8,00
145,19	1,23	1,13	1,08	1,05	I	0,964	0,918	0,830
exp	1,14	1,04	1,07	1,03	I	0,932	0,960	1,03
exp	1,16	1,13	1,01	1,03	I	0,963	0,991	0,890
exp	1,20	1,05	1,05	1,02	I	0,960	0,967	1,00
exp	1,02	1,06	1,05	1,04	I	0,966	0,916	0,850

On trouvera dans la communication de A.F. BOYER (34) des résultats analogues: variation logarithmique de la température de la vitesse maximum du départ de matières volatiles en fonction de la vitesse de chauffe, variation quasiment linéaire de la vitesse maximum (bien noter que v' est rapporté à la température, et que dans le travail signalé la vitesse est rapportée au temps, il convient donc de multiplier par la vitesse de chauffe pour passer d'un mode de représentation à un autre).

Remarquons alors que le coefficient 5,29 que nous avons fait intervenir disparaîtra dans les applications ultérieures de la formule (80). D'une part il n'apparaît que comme une constante d'intégration (voir appendice VIII) ; d'autre part le fait de le conserver conduit à des résultats erronés, il semble bien avoir pour origine la différence de la pyrolyse entre une opération en thermobalance et endilatomètre.

--oOo--

D. - PLASTICITE SELON LA LOI DE CHAUFFE

De ce qui précède il se déduit que la variation de la loi de chauffe a pour résultat direct d'accroître ou de diminuer à une température donnée, le nombre de micelles non encore décomposées. Pour fixer les idées soit une diminution parmi les micelles qui ne sont plus détruites à une température: une partie de cet excès va pouvoir fondre, d'où une augmentation corrélative de $u(\theta)$.

Reprenons le résultat (57) (page 153):

$$u(\theta_m) = (\mathcal{D} - 1) \left[-\frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{4} (1 + 3p\theta_m)(\mathcal{D} - 1) \right]$$

et effectuons le changement de variables:

$$y = 2(\mathcal{D} - 1)$$

$$z = -\frac{\varepsilon}{4} u(\theta_m)$$

$$x = \frac{1}{12} (1 + 3p\theta_m)$$

(81)

ce qui nous conduit à une relation très simple:

$$(82) \quad 3y^2x - y + z = 0$$

comparons à (51) (page 146) pour constater que nous retrouvons le cône cubique avec les mêmes coefficients numériques après avoir fait $P = \varepsilon = 1$. Cette surface nous donne les variations corrélatives de $u(\theta_m)$ et de $\mathcal{D}$ en fonction de θ_m . Mais une remarque doit s'imposer de suite: les variations dans la destruction des micelles ne peuvent pas influencer sur le point $u(0)$, comme sa valeur est $1 - \beta$, l'équation (56 bis) (page 152) nous impose la contrainte:

$$\frac{\mathcal{D} - 1}{2} (p\theta_m + 5) - \frac{\varepsilon}{4} (1 + 3p\theta_m)(\mathcal{D} - 1)^2 = \beta - 1 = C_6$$

soit avec le changement de variables (81) et $a = 12(1 - \beta) = C_6$ le cylindre du troisième ordre à génératrices parallèles à Oz

$$(83) \quad 45y^2x - y(24x + 13) - a = 0$$

où a pour les charbons étudiés peut prendre les valeurs comprises entre 3,1 (charbon A) et 8,9 (charbon K) -voir le tableau VI-. Il est bon de remarquer que puisque θ_m ne peut être que positif:

$$x \geq \frac{1}{12}$$

L'étude de la cubique directrice résolue selon x conduit au tableau de variations suivant:

y	$-\infty$	y_3	y_1	0	y_4	$8/15$	y_2	$+\infty$
y'	-	0	+	+	+	0	-	-
x	0	$\searrow -A$	$\nearrow 1/12$	$\nearrow 1/12$	$\searrow -B$	$\searrow -\infty$	$\nearrow 1/12$	$\nearrow 0$

Sur la figure 37 on a (trait plein) la partie physique de la cubique, et en pointillé le reste de la courbe.

$$y_1 = 2 - 2\sqrt{1 + \frac{a^2}{15}}$$

$$y_2 = 2 + 2\sqrt{1 + \frac{a^2}{15}}$$

Avec les valeurs possibles de a pour les charbons lorrains:

$$-0,56 \leq y_1 \leq -2,02$$

$$4,56 \leq y_2 \leq 7,02$$

Mais nous avons vu (page 153) que $\mathcal{D}-1$ ne peut pas prendre toutes les valeurs possibles, ce qui s'exprime avec les variables (8I) par les trois conditions:

$$-2 < y$$

$$1 < 3xy$$

$$45xy < 13 + 24x$$

La première condition est délimitée par la droite (Δ) et les deux autres par les hyperboles équilatères ($\mathcal{H}$) et ($\mathcal{H}'$) figurées en trait interrompu long .

Seuls les deux arcs (FG) et (HI) sont utilisables. Or il est nettement visible qu'en faisant varier θ_m , donc x , on ne peut pas passer d'un arc à l'autre. Nous avons vu (vingtième énoncé, chap. 8, § D) que ce qui distingue les flambants des gras c'est le signe de σ , c'est à dire pour tous ces charbons où $\mathcal{B} < 1$ le signe de $\mathcal{D}-1$, donc de y :

Trente et unième énoncé:

Endépit des apparences expérimentales, l'augmentation de la vitesse de la loi de chauffe ne confère pas aux flambants gras les propriétés plastiques des charbons gras.

Regardons alors comment se modifie la courbe représentant les variations de $u(\theta)$ lorsqu'il y a accroissement de la vitesse de chauffe.

Par le trentième énoncé nous avons une augmentation logarithmique de θ_m c'est à dire de la variable x , par l'allure de la cubique de la figure 37 ce ci entraîne une diminution de $\mathcal{D}-1$; dans le cas des gras: $\mathcal{D}$ décroît jusqu'à la limite $23/15$ et pour les flambants gras $\mathcal{D}$ croît jusqu'à la limite 1.

Rappelons l'une des formules (43) (page 143):

$$\mathcal{D} = \mathcal{B} + \frac{2\mathcal{B}}{\mathcal{D}}$$

où $\mathcal{B}$ est constant et positif, l'asymptote étant $\theta = -\frac{\mathcal{D}}{\mathcal{P}}$
pour un charbon gras $\mathcal{D}$ croît: éloignement de

l'asymptote;

pour un flambant gras $\mathcal{D}$ décroît: rapprochement de l'asymptote.

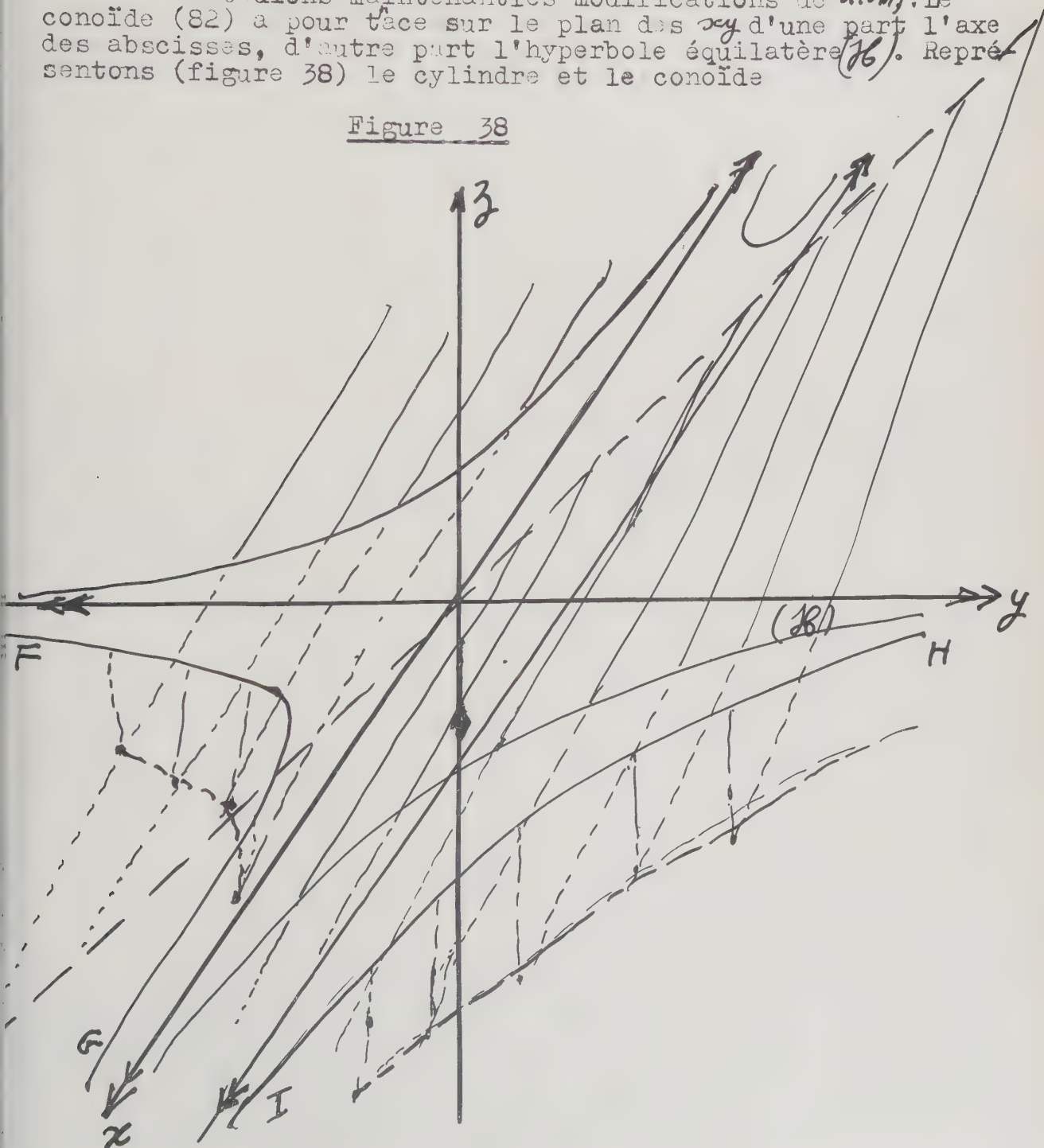
D'autre part la tangente de l'ordonnée à l'origine ayant une pente égale à:

$$\frac{P}{2} \left(1 - \frac{B}{D} + \frac{2B}{D^2} \right) = \frac{P}{4} y$$

pour un charbon gras: pente "moins positive"
pour un flambant gras: pente "moins négative"

Étudions maintenant les modifications de $u(B_m)$. Le conoïde (82) a pour trace sur le plan des xy d'une part l'axe des abscisses, d'autre part l'hyperbole équilatère (76). Représentons (figure 38) le cylindre et le conoïde

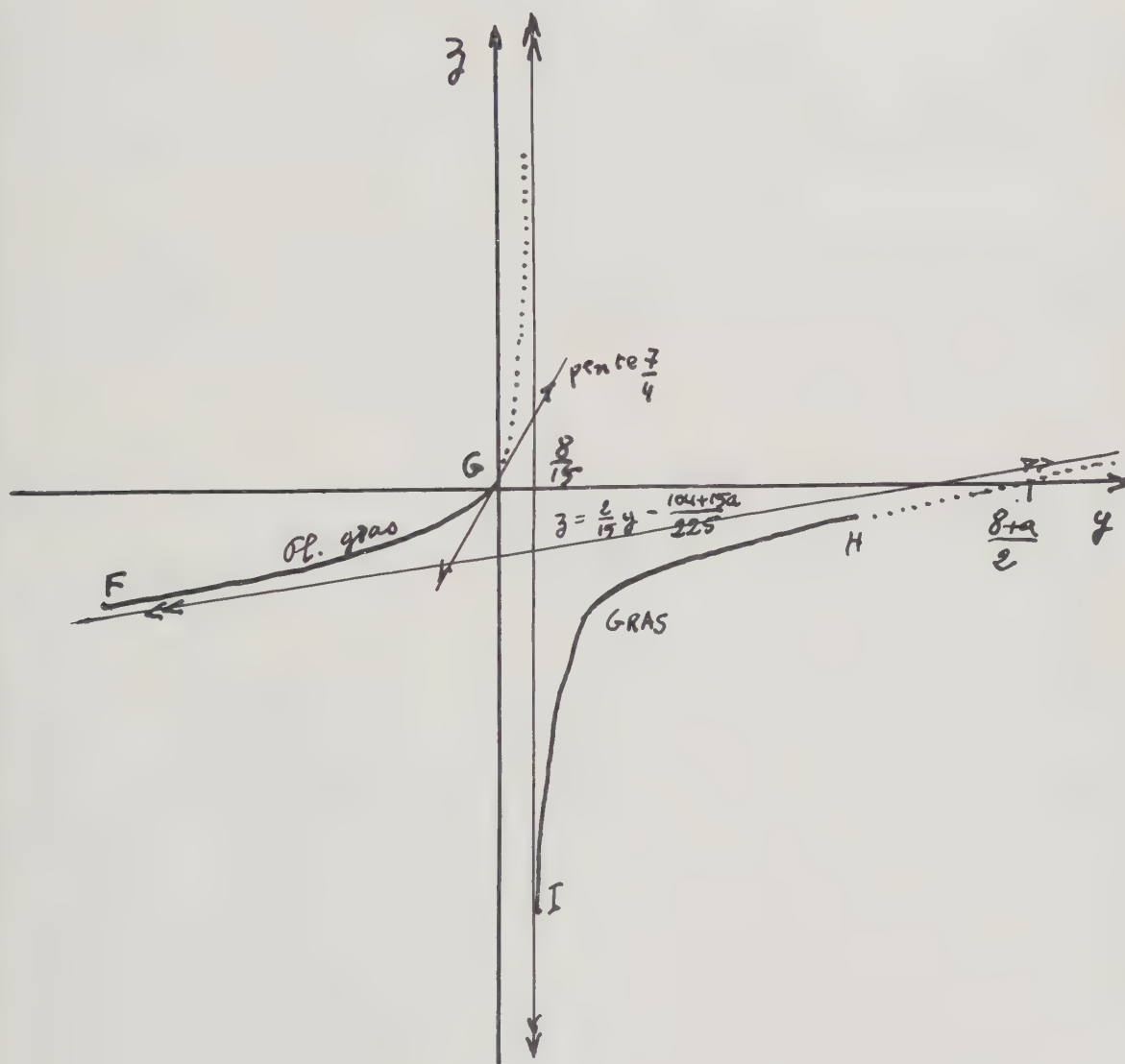
Figure 38



Pour avoir la projection sur le plan (yz) de l'intersection des deux surfaces, éliminons x entre leurs équations, ce qui conduit à l'hyperbole de la figure 39 (tracée pour $a=6$)

(84) $2y^2 - 15yz + 8z - (8+a)y = 0$
Solution géométrique: voir l'appendice IX

Figure 39



Comme $z = -\frac{4}{5} u(\theta_m)$ seules les parties de l'hyperbole correspondant à z négatif sont à étudier:
 Avec θ_m croissant, pour un charbon gras y positif décroît: $u(\theta_m)$ augmente indéfiniment;
 pour un flambant gras y négatif croît: $u(\theta_m)$ diminue jusqu'à s'annuler asymptotiquement.

N.B. Il faut surtout remarquer qu'il ne faut pas s'illusionner par les allures de l'hyperbole de la figure 39 car il s'agit de la projection d'une courbe, ainsi le point G situé à l'origine des axes est la projection d'un point à l'infini dans la direction des x et cette dernière variable n'a qu'une croissance logarithmique, voilà pourquoi il faut dire "asymptotiquement".

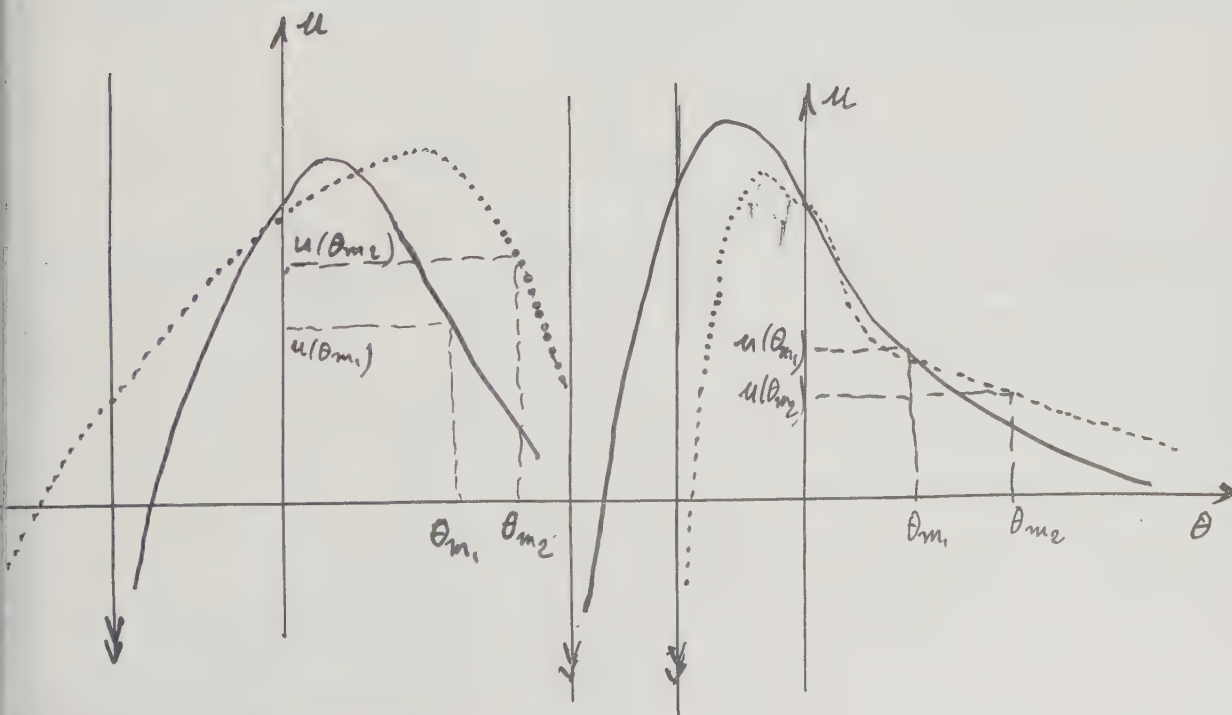
Rappelons (25) (page II7)

$$u(\theta) = \left[1 - \frac{p^2}{\delta} \frac{\theta^2}{\theta_m} - \frac{B}{p\theta + D} \right] e^{-\frac{p\theta}{\delta}}$$

pour une valeur donnée de θ , $u(\theta)$ croît quand θ_m croît, et aussi quand D croît. Dès lors pour un charbon gras il y a toujours croissance, mais pour un flambant gras il faut remarquer que pour θ faible c'est D qui impose sa variation: donc d'abord fusion moins importante puis plus grande.

Sur la figure 40 on a symbolisé ces variations: en trait continu, avec une loi de chauffe donnée, en trait pointillé, avec une loi de chauffe supérieure - à gauche pour un gras, à droite pour un flambant gras.

Figure 40



Trente-deuxième énoncé:

Avec l'élévation de la vitesse de chauffe, la courbe représentant les variations de la fraction des micelles fondues en fonction de la température se modifie selon ce qui est indiqué sur la figure ci-dessus.

N.B. Pour un charbon gras il apparaît bien le fait suivant: soit une élévation de température de 9° , elle se fait en 3 minutes pour $\alpha = 1/3$, et dans un volume donné sur 100 micelles par exemple il se décompose 30 micelles et 40 passent à l'état fondu; si nous montons les 9° en 1 minute, d'après la cinétique il ne s'en décomposera par exemple que 10, parmi les 20 qui demeurent une partie - par exemple 8 - va pouvoir fondre, alors nous aurons 48 au lieu de 40. Pour les flambants gras à micelles plus grosses (revoir le tableau IV) il faudra effectivement une température plus élevée pour observer le phénomène, tandis qu'à une température inférieure il semble bien que ce soit les micelles à l'état fondu qui se décomposent préférentiellement.

La formule (27) (page 121) s'écrit:

$$\theta_d = \left(\frac{\rho}{\varepsilon^2} \right)^{\frac{1}{\lambda+1}} \cdot \frac{e^{\rho\theta_2} - 1}{\rho} \cdot \frac{1}{B^{\frac{1}{\lambda+1}} (1-B)^{\frac{1}{\lambda+1}}}$$

comme B et les autres grandeurs sont des invariants de la loi de chauffe:

Trente-troisième énoncé:

Une modification de la loi de chauffe ne déplace pas le début de la zone de plasticité.

Reportons-nous maintenant à la formule (28) et à la figure 16 de la page 122. Le maximum de la courbe représentant le deuxième membre de l'équivalence a pour coordonnées:

$$\begin{cases} Y_1 = \frac{3\rho^2}{20} \left(\frac{16\theta_m}{5\lambda\rho^2} \right)^{2/3} \\ X_1 = \left(\frac{16\theta_m}{5\lambda\rho^2} \right)^{1/3} \end{cases}$$

qui peuvent être considérées comme les équations paramétriques de son lieu à θ_m variable, il s'agit de la parabole P_1 :

$$Y_1 = \frac{3\rho^2}{20} X_1^2$$

Le point d'inflexion a pour coordonnées

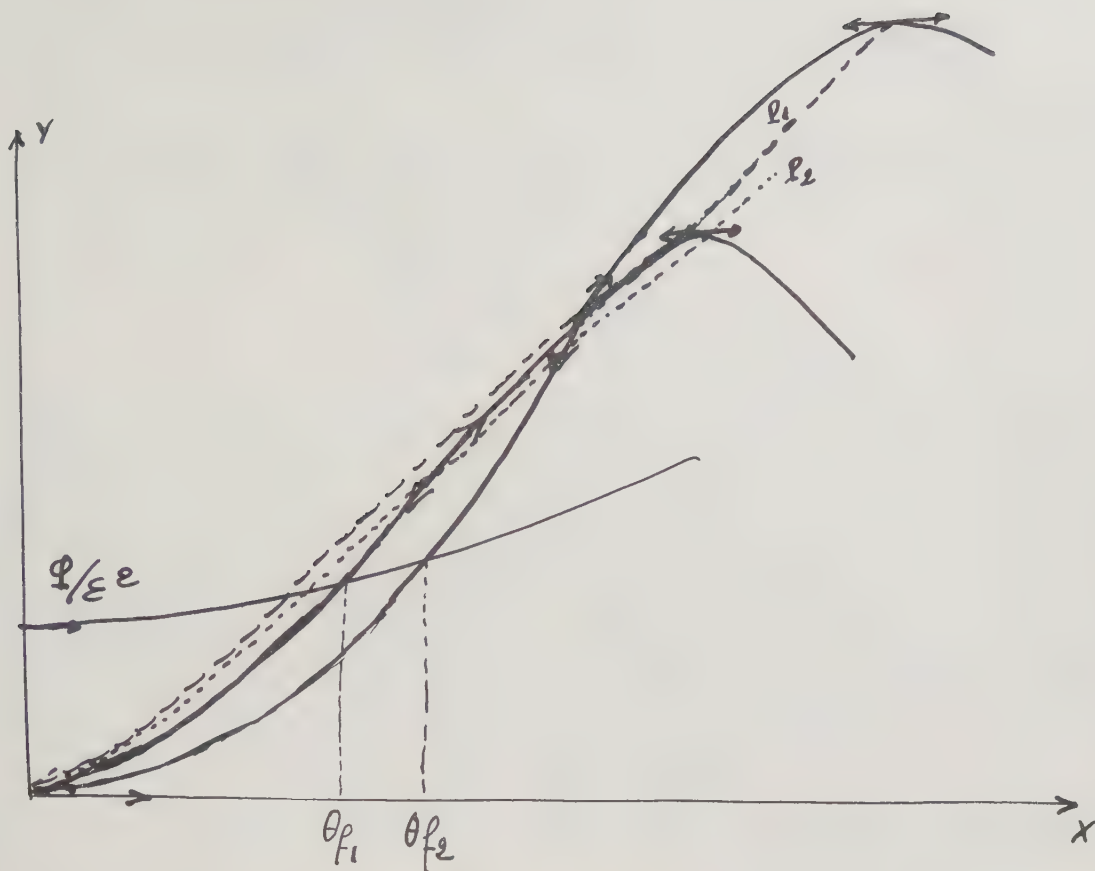
$$\begin{cases} X_2 = \left(\frac{4}{5} \frac{\theta_m}{\lambda\rho^2} \right)^{1/3} \\ Y_2 = \frac{9\rho^2}{40} \left(\frac{4}{5} \frac{\theta_m}{\lambda\rho^2} \right)^{2/3} \end{cases}$$

son lieu est la parabole P_2 :

$$Y_2 = \frac{9\rho^2}{40} X_2^2$$

pour situer respectivement les deux paraboles notons:

$$\begin{cases} X_1 = \sqrt[3]{4} X_2 = 1,59 X_2 \\ Y_1 = \frac{2}{3} \left(\frac{X_1}{X_2} \right)^2 Y_2 = 1,68 Y_2 \end{cases}$$

Figure 4I

La figure 4I montre de façon manifeste que:

Trente-quatrième énoncé:

Une augmentation de la vitesse de chauffe retarde la fin de la zone de plasticité.

E. - GONFLEMENT SELON LA LOI DE CHAUFFE
LES TROIS VITESSES CARACTERISTIQUES DE CHAUFFE

Nous allons nous servir des formules du Vingt-deuxième énoncé écrites sous la forme (revoir page 150):

$$\varphi(\theta_m) \cdot h(\theta_m) = \frac{\rho^2 \varepsilon^4}{2}$$

$$g(\theta_m) = \frac{h(\theta_m)^2}{2\rho}$$

$$h(\theta_m) = \frac{2\rho}{(\tau_1 + \theta_m) \cdot \frac{V(\theta_m)}{273}}$$

La $V(\theta)$ représente le volume des matières volatiles, ramenées dans les conditions normales, comptées à partir de θ_d . Comme le trente-troisième énoncé vient de nous l'apprendre, θ_d est indépendant de la loi de chauffe les calculs en seront simplifiés. Nous entendons ici par matières volatiles, les "matières volatiles vraies" issues directement de la destruction des micelles et non pas celles qui apparaissent dans la carbonisation industrielle: celles-ci proviennent d'un cracking des matières volatiles naissantes. Il s'en suit que les matières volatiles "vraies" sont en volume proportionnelles au nombre de micelles détruites (du moins statistiquement):

$$V(\theta) = k [v(\theta) - v(\theta_d)]$$

$$V(\theta_{m\beta}) - V(\theta_{m\alpha}) = k [v_\beta(\theta_{m\beta}) - v_\alpha(\theta_{m\alpha}) + v_\alpha(\theta_d) - v_\beta(\theta_d)]$$

1°) - Variations de $v(\theta)$: notion de "vitesse potentielle":

En utilisant le développement (15) (page 98):

$$v_\beta(\theta_d) - v_\alpha(\theta_d) = \frac{\rho^2}{\beta} e^{-\frac{\rho\theta_d}{2}} \left[(\theta_{m\beta} - \theta_{m\alpha})\theta_d + \frac{\theta_{m\alpha} - \theta_{m\beta}}{\theta_{m\alpha}\theta_{m\beta}} \theta_d^2 \right]$$

puis la formule de changement de vitesse de chauffe (80) (page 219):

$$(85) \quad v_\beta(\theta_d) - v_\alpha(\theta_d) = \frac{\rho^2 \theta_d}{\beta} e^{-\frac{\rho\theta_d}{2}} \left[\frac{2}{\rho} \frac{\alpha}{\beta} - \frac{2\theta_d^2 \frac{\alpha}{\beta}}{\rho\theta_{m\alpha}^2 + 2\theta_{m\alpha} \frac{\alpha}{\beta}} \right]$$

En prenant comme variable $\frac{\alpha}{\beta}$ nous avons une hyperbole représentée sur la figure 42; rappelons que θ_m correspondant au maximum de gonflement: $\theta_m > \theta_d$.

En particulier pour $\beta < \alpha$ c'est à dire les lois de chauffe nettement supérieures à 3°/mn on peut assimiler la courbe à son asymptote:

$$v_\beta(\theta_d) - v_\alpha(\theta_d) \approx \frac{\rho}{4} \theta_d \left[\frac{\alpha}{\beta} - \frac{\rho}{2} \frac{\theta_d^2}{\theta_{m\alpha}} \right] e^{-\frac{\rho\theta_d}{2}}$$

Ce résultat est généralisable, en effet puisque θ_d est constant, il existe pour chaque charbon une loi de chauffe α' telle que $\theta_{m\alpha'} = \theta_d$

$$\theta_d = \theta_{md} + \frac{\varepsilon}{p} \frac{\Gamma \alpha}{\alpha'}$$

$$\alpha' = \alpha e^{-\frac{p}{2}(\theta_d - \theta_{md})}$$

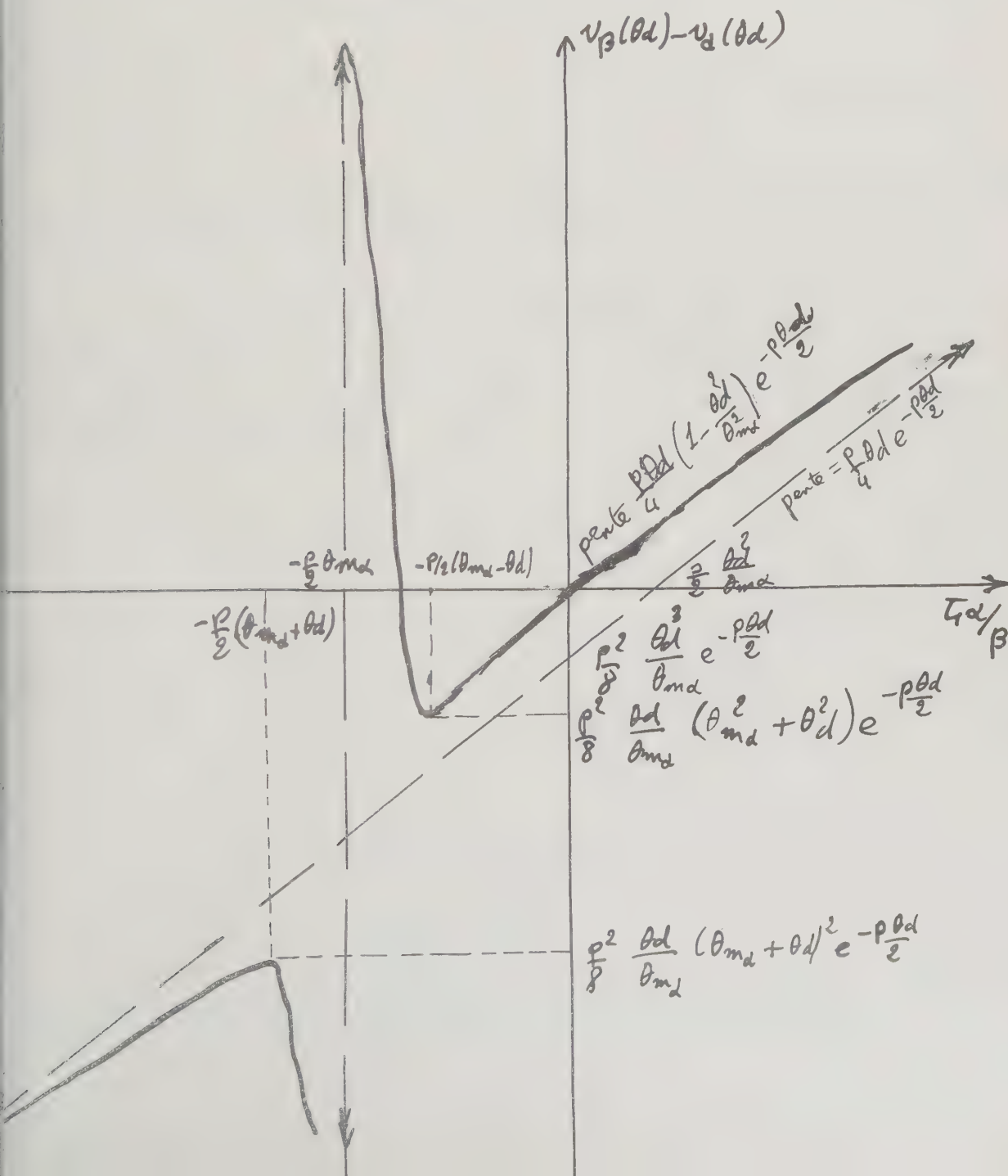
36)

Donnons page suivante la valeur de $\frac{1}{\alpha'}$ pour les divers charbons lorrains étudiés

P est donné par le tableau II

θ_d	"	"	"	"	"	VII	$(\theta_d = t_d - T, \text{ en } ^\circ\text{C})$
θ_{md}	"	"	"	"	"	II	

Figure 42



(valeurs en degrés par minute)

A : 1,8	H : 2,6	O : 1,9
B : 1,7	J : 2,8	P : 1,7
C : 1,7	K : 2,6	Q : 1,8
D : 3,0	L : 2,7	R : 1,9
F : 2,4	M : 2,7	S : 1,8
G : 3,0	N : 2,8	Z : 1,6

La valeur de $\frac{1}{2}\alpha'$ sera appelée "vitesse potentielle de la fusion passagère" : en dessous de cette vitesse de chauffe le charbon ne présente pas de gonflement.

Onzième loi:

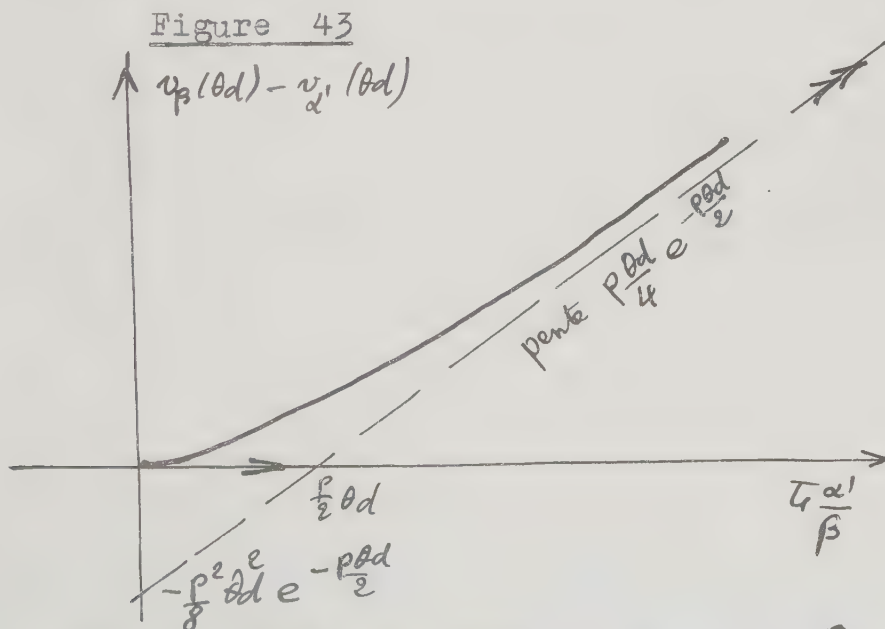
La valeur de la vitesse potentielle de fusion passagère est d'autant plus élevée que le pouvoir cokéfiant est faible.

Par extrapolation de cette loi on comprend fort bien qu'il est possible de faire gonfler les flambants secs en les soumettant à une vitesse de chauffe suffisamment forte.

En prenant maintenant α' comme base (85) devient:

$$(87) \quad v_p(\theta_d) - v_{\alpha'}(\theta_d) = \frac{p\theta_d}{2} e^{-\frac{p\theta_d}{2}} \frac{(\frac{\tau\alpha'}{\beta})^2}{p\theta_d + 2\frac{\tau\alpha'}{\beta}}$$

qui est représenté dans sa partie utile par l'arc d'hyperbole de la figure suivante:



Pour fixer les idées, en prenant $p = 0,029$ $\theta_d = 104$ (moyennes des valeurs des charbons gonflants à $3^\circ/\text{mn}$)

$$\frac{p}{2} \theta_d = 1,51 \quad e^{-\frac{p\theta_d}{2}} = 0,221$$

$$\text{pente} = 0,167$$

$$\frac{p^2}{8} \theta_d^2 e^{-\frac{p\theta_d}{2}} = 0,251$$

$$\frac{p^2}{16} \theta_d^2 e^{-\frac{p\theta_d}{2}} = 0,126$$

2°)- Variations de $V(\theta_{m\beta})$:

Nous nous rapporterons encore à $\frac{1}{\alpha'}$ où par définition:

$$V(\theta_{m\alpha'}) = k [v(\theta_{m\alpha'}) - v(\theta_d)] = 0$$

nous avons donc à étudier:

$$V(\theta_{m\beta}) = k [v(\theta_{m\beta}) - v_{\beta}(\theta_d)]$$

puisque:

$$v_{\alpha'}(\theta_d) = v_{\alpha'}(\theta_{m\alpha'})$$

$$v_{\beta}(\theta_d) = 1 - e^{-\frac{p\theta_d}{2}} + v_{\beta}(\theta_d) - v_{\alpha'}(\theta_d)$$

$$v_{\beta}(\theta_{m\beta}) = 1 - e^{-\frac{p\theta_{m\beta}}{2}} = 1 - \frac{\beta}{\alpha'} e^{-\frac{p\theta_d}{2}}$$

$$(88) \quad V(\theta_{m\beta}) = k \left[\left(1 - \frac{\beta}{\alpha'}\right) e^{-\frac{p\theta_d}{2}} - v_{\beta}(\theta_d) + v_{\alpha'}(\theta_d) \right]$$

Les variations sont données sur la figure 44. La courbe (A) représente:

$$\left(1 - \frac{\beta}{\alpha'}\right) e^{-\frac{p\theta_d}{2}} = [1 - v_{\alpha'}(\theta_d)] \left[1 - e^{-\frac{\tau_1 \alpha'}{\beta}}\right]$$

la courbe (B) est l'opposé de celle de la figure 43 et la courbe (C) s'en déduit par addition; elle a pour pente de la tangente à l'origine $1 - v_{\alpha'}(\theta_d)$ et pour asymptote:

$$\frac{V(\theta_{m\beta})}{k} = \frac{p}{4} \theta_d e^{-\frac{p\theta_d}{2}} \tau_1 \frac{\alpha'}{\beta} + \left[\frac{p^2 \theta_d^2}{8} e^{-\frac{p\theta_d}{2}} + 1 - v_{\alpha'}(\theta_d) \right]$$

Pour se rendre compte de la disposition des deux courbes la figure 44 a été tracée à l'aide de l'application numérique suivante:

$$p = 0,029 \quad \theta_d = 104 \quad \theta_m = 127 \quad \alpha = 1/3$$

$$104 = 127 + \frac{2}{0,029} \tau_1 \frac{1}{3\alpha'}$$

$$\frac{1}{\alpha'} = 2,2 \text{ /mn}$$

$$v_{\alpha'}(\theta_d) = 1 - 0,22 = 0,78$$

La courbe (C) passe aux environs de 2 en abscisse aux valeurs négatives de l'ordonnée. La partie (0,2) a été recalculée amplifiée sur la figure 45. L'intersection avec l'axe des abscisses se fait en $\tau_1 \frac{\alpha'}{\beta} = 1,92$, d'où $\frac{1}{\beta} = 15^\circ/\text{mn}$.

Figure 44

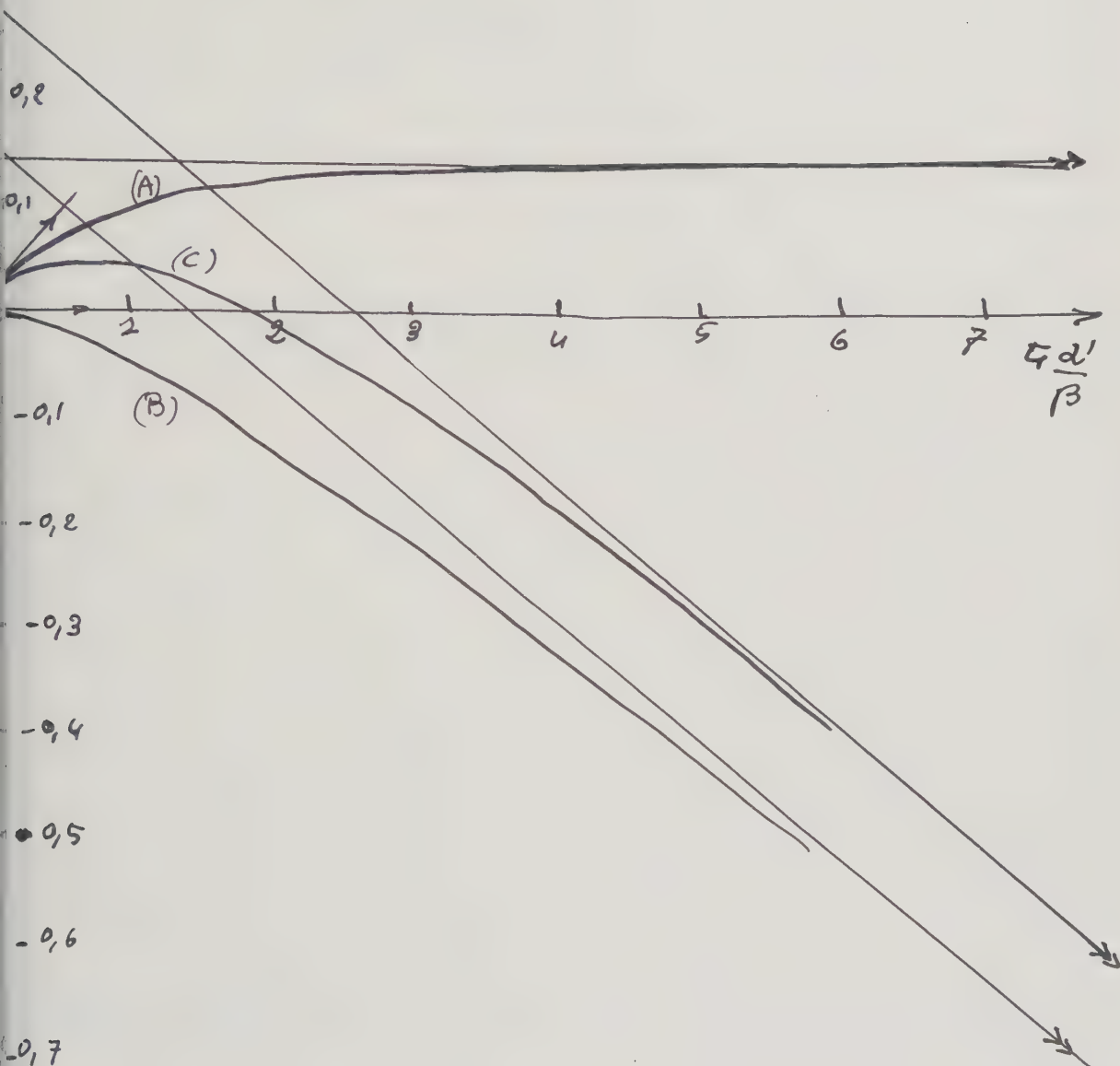
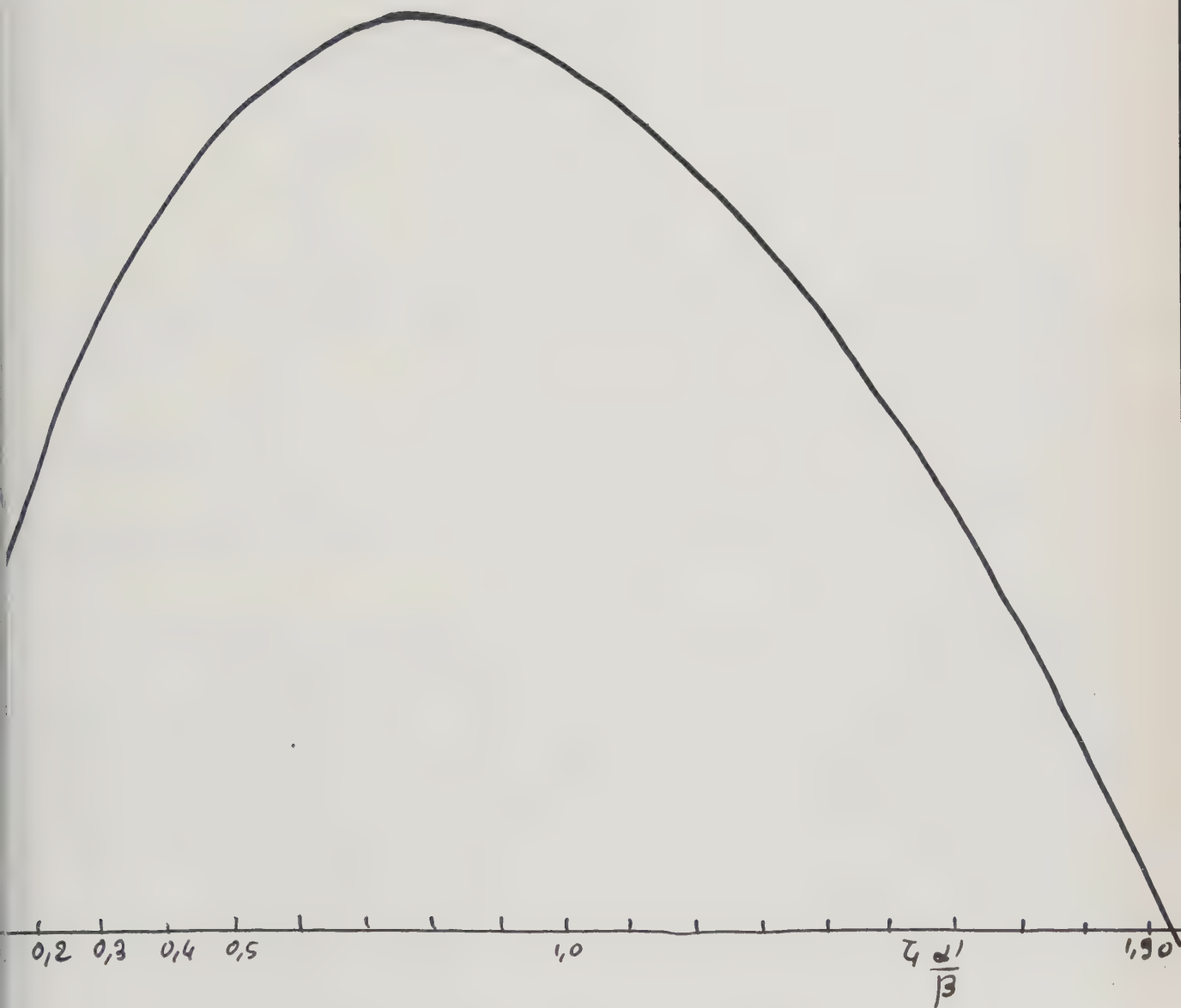


Figure 45

2m)



Cette valeur $1/\beta_e$ ainsi calculée est appelée "vitesse limite de la fusion passagère" : pour des vitesses de chauffe supérieures $V(\theta_m)$ n'a plus de sens, les phénomènes de la fusion passagère obéissent à d'autres lois que celles que nous étudions ici.

N.B. Cette vitesse limite dépend évidemment du charbon comme nous l'allons voir par les valeurs numériques déterminées un peu plus loin.

3°)- Variations de $h(\theta_m)$:

De par sa définition même:

$$\begin{aligned} \frac{h(\theta_m)}{R} &= \frac{T_1 + \theta_m}{273} \frac{V(\theta_m)}{R} \\ (89) \quad \frac{h(\theta_m)}{R} &= \frac{T_1 + \theta_d + \frac{2}{p} \frac{\alpha'}{\beta}}{273 R} V(\theta_m) \end{aligned}$$

La figure 46 donne l'allure calculée selon l'application numérique des deux précédentes figures (et $T_1 = 603^\circ K$). La courbe passe par un maximum pour $\frac{\alpha'}{\beta} = 0,85$, d'où $\frac{1}{\beta_m} = 5,2$

On appellera $1/\beta_m$ "vitesse du maximum de gonflement", puisque $g(\theta_m)$ est proportionnel à $v(\theta_m)$

Les trois valeurs $1/\alpha'$, $1/\beta_e$, $1/\beta_m$ sont dites "vitesses caractéristiques de la loi de chauffe".

4°)- Relations approchées entre les vitesses caractéristiques:

La formule (86) permet le calcul de la vitesse potentielle en ne connaissant que p , θ_d , θ_m pour une loi de chauffe donnée. Nous venons de voir les solutions graphiques donnant les deux autres vitesses caractéristiques. Ces procédés sont longs, nous allons chercher des formules approchées qui donneront l'ordre de grandeur qui pourra suffire dans la majeure partie des cas, et qui, pour les autres cas permettra d'abréger les solutions graphiques.

Comme $1/\alpha' < 1/\beta_e$, (89) nous montre que $h(\theta_m)$ ne peut être nul que pour $V(\theta_m) = 0$, c'est à dire par (88) et (87):

$$1 - e^{-\frac{\alpha'}{\beta_e}} = \frac{p \theta_d}{2} \cdot \frac{\left(\frac{\alpha'}{\beta_e}\right)^2}{p \theta_d + 2 \frac{\alpha'}{\beta_e}}$$

Le premier membre est indépendant du charbon, il correspond à la courbe (A) de la figure 47, le second est l'hyperbole (H); la solution rigoureuse est la valeur x . Lorsque p et θ_d varient nous admettrons que le point A au lieu de décrire (E) se déplace sur une parallèle à l'axe des abscisses (D), nous pouvons fixer l'ordonnée de (D) par l'exemple numérique précédent où nous avons trouvé $\frac{\alpha'}{\beta_e} = 1,92$, donc l'ordonnée de (D) est $1 - e^{-1,92} = 0,853$.

Figure 46

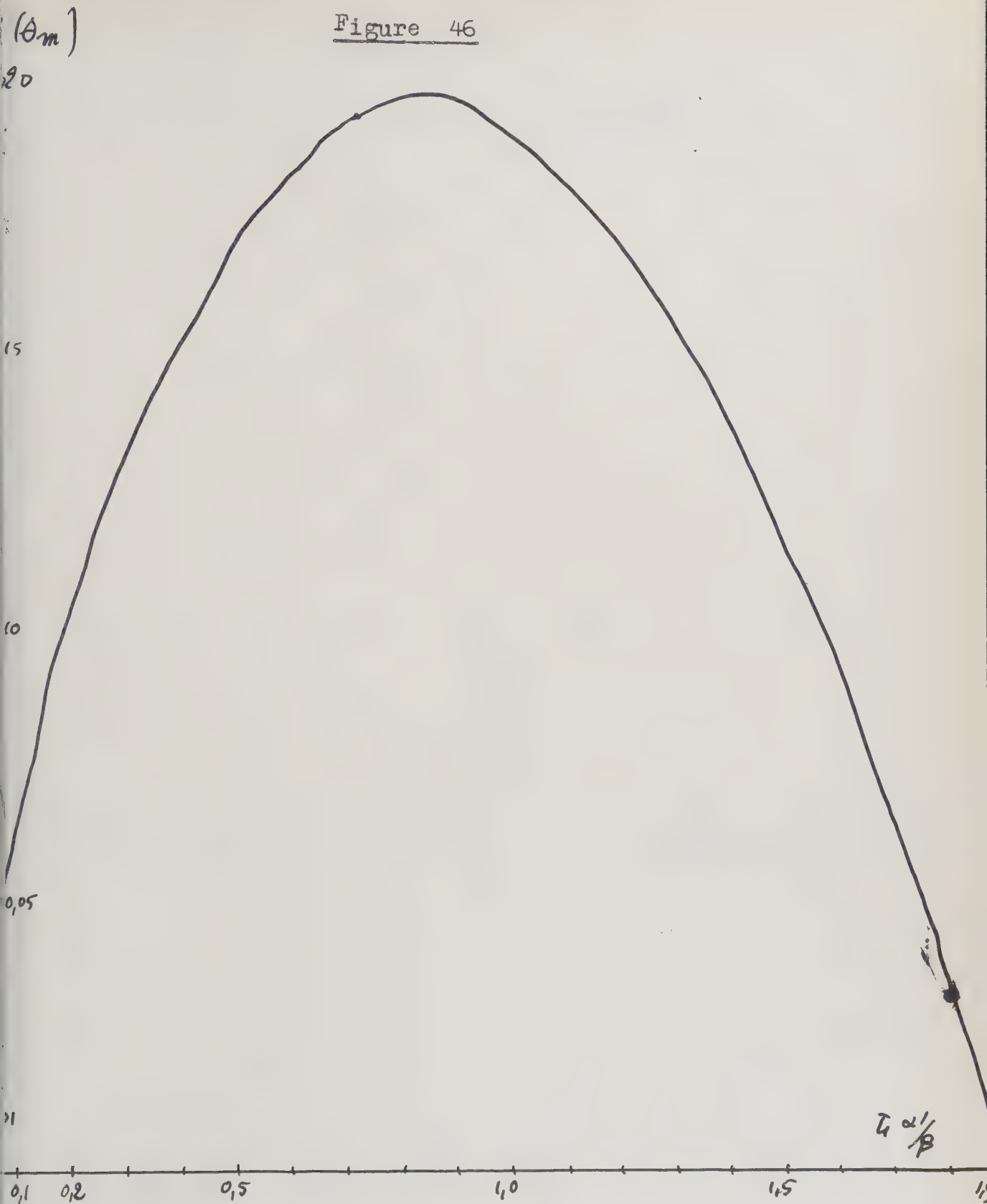
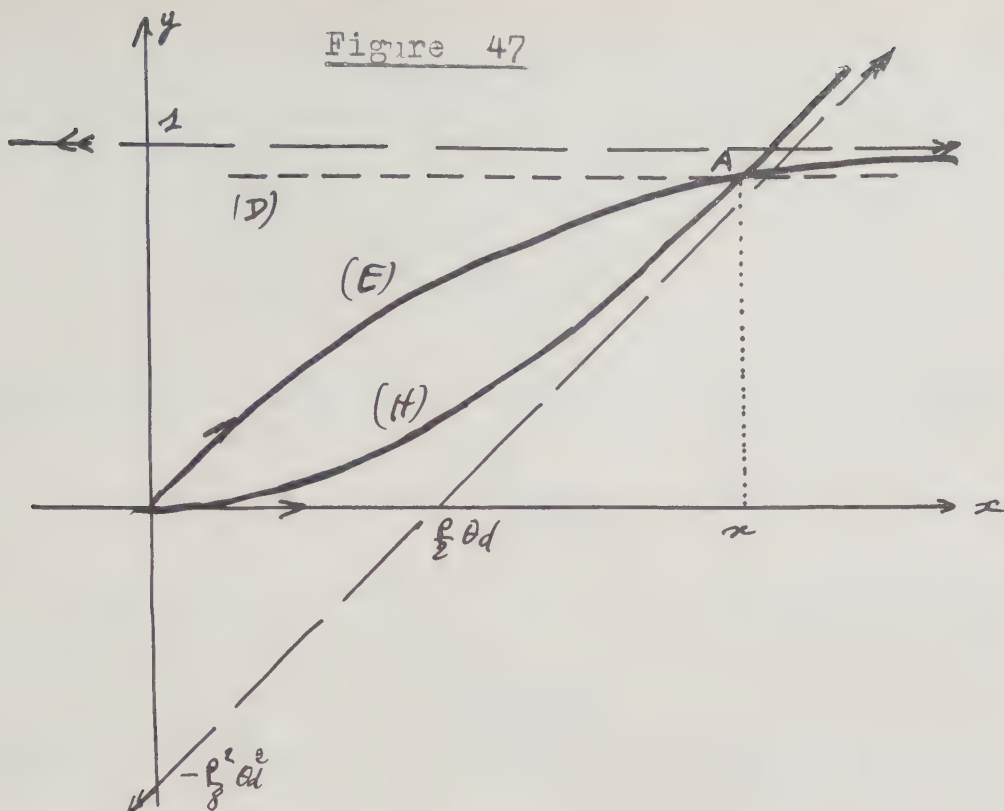


Figure 47



L'intersection cherchée de (H) et (D) est la racine positive de:

$$\frac{x^2}{p\theta d + 2x} = \frac{1,706}{p\theta d}$$

c'est à dire la relation approchée:

$$(90) \quad \frac{4\alpha'}{\beta e} \approx \frac{1,706}{p\theta d} + \sqrt{\frac{2,90}{p^2\theta d^2} + 1,706}$$

qui lie le logarithme népérien du rapport de deux vitesses caractéristiques simplement au produit des deux nombres $p\theta d$. On a pu ainsi calculer les valeurs suivantes pour $\eta/\rho e$ (deuxième colonne) dans la première colonne la valeur du radical:

A	1,50	17	H	1,45	21	Ö	1,46	17
B	1,50	16	J	1,49	26	P	1,43	13
C	1,52	17	K	1,42	17	Q	1,42	13
D	1,43	24	L	1,41	19	R	1,48	16
F	1,41	13	M	1,42	20	S	1,54	19
G	1,42	22	N	1,49	25	Z	2,05	22

Si l'on regarde les premières colonnes on voit qu'elles contiennent des valeurs voisines de 1,46 (exception pour le Wendel III)

Douzième loi:

Pour les charbons lorrains (sauf le Wendel III) les vitesses limite et potentielle de chauffe sont liées par:

$$\frac{4\alpha'}{\beta e} = \frac{1,706}{p\theta d} + 1,46$$

On démontre dans l'appendice X que l'abscisse du maximum de la courbe (C) de la figure 44 correspond avec une bonne approximation à l'abscisse du point de la courbe (A) tangente est parallèle à la corde OF de cette courbe, F étant à la même abscisse où (C) recoupe l'axe.

Il s'en suit que le maximum de (C) a pour abscisse:

$$L \frac{\alpha'}{\beta} = L \left(\frac{L \frac{\alpha'}{\beta e}}{1 - \frac{\beta e}{\alpha'}} \right)$$

D'où la formule donnant la vitesse de chauffe où le volume maximum de matières volatiles se trouve emprisonné dans la masse en évolution:

$$(91) \quad \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\alpha'} \left(\frac{L \frac{\alpha'}{\beta e}}{1 - \frac{\beta e}{\alpha'}} \right)$$

Les figures (45) et (46) nous montrent que l'écart entre les abscisses des deux maxima est de l'ordre de 0,05, cela provient du fait que la droite:

$$y = \frac{T_1 + 0,05 + \frac{1}{2} L \frac{\alpha'}{\beta}}{2,73}$$

a une pente très faible par rapport à l'ordonnée à l'origine (de l'ordre de 1/10). Nous prendrons donc la valeur approchée:

$$(92) \quad L \frac{\alpha'}{\beta_m} = 0,05 + L \left(\frac{L \frac{\alpha'}{\beta e}}{1 - \frac{\beta e}{\alpha'}} \right)$$

ce qui a permis le calcul de $\frac{1}{\beta_m}$ pour les charbons étudiés:

A	5,9	H	8,1	O	6,1
B	5,5	J	9,1	P	5,2
C	5,7	K	7,5	Q	5,4
D	9,3	L	8,0	R	6,0
	6,5	M	8,1	S	6,1
G	9,0	N	9,0	Z	6,0

Treizième loi:

La vitesse de gonflement maximum est de l'ordre de 6°/mn pour les charbons gras, entre 8 et 9 pour les flambants gras.

La vérification expérimentale de la courbe de la figure 46 (page 437) a été faite sur trois charbons :

FREYMING MERLEBACH 0/6

SAINTe FONTAINE 15/30

SAINT CHARLES 15/30

(il s'agit évidemment de gonflement pur)

TABLeAU XIV

Vitesse °/mn	$\zeta \frac{1}{2} \beta$	Freyming	S ^{te} Fontaine	S ^t Charles
2	0	9,5%	46,5%	50,0%
3	0,327	14,5	58,5	64,0
4	0,693	22,5	67,0	74,0
5	0,916	32,0	70,5	91,0
6	1,100	33,5	84,5	98,0
7	1,250	34,5	79,5	91,5
8	1,385	26,5	70,5	91,0
9	1,502	24,5	67,5	80,2

(reporté sur le graphique 75)

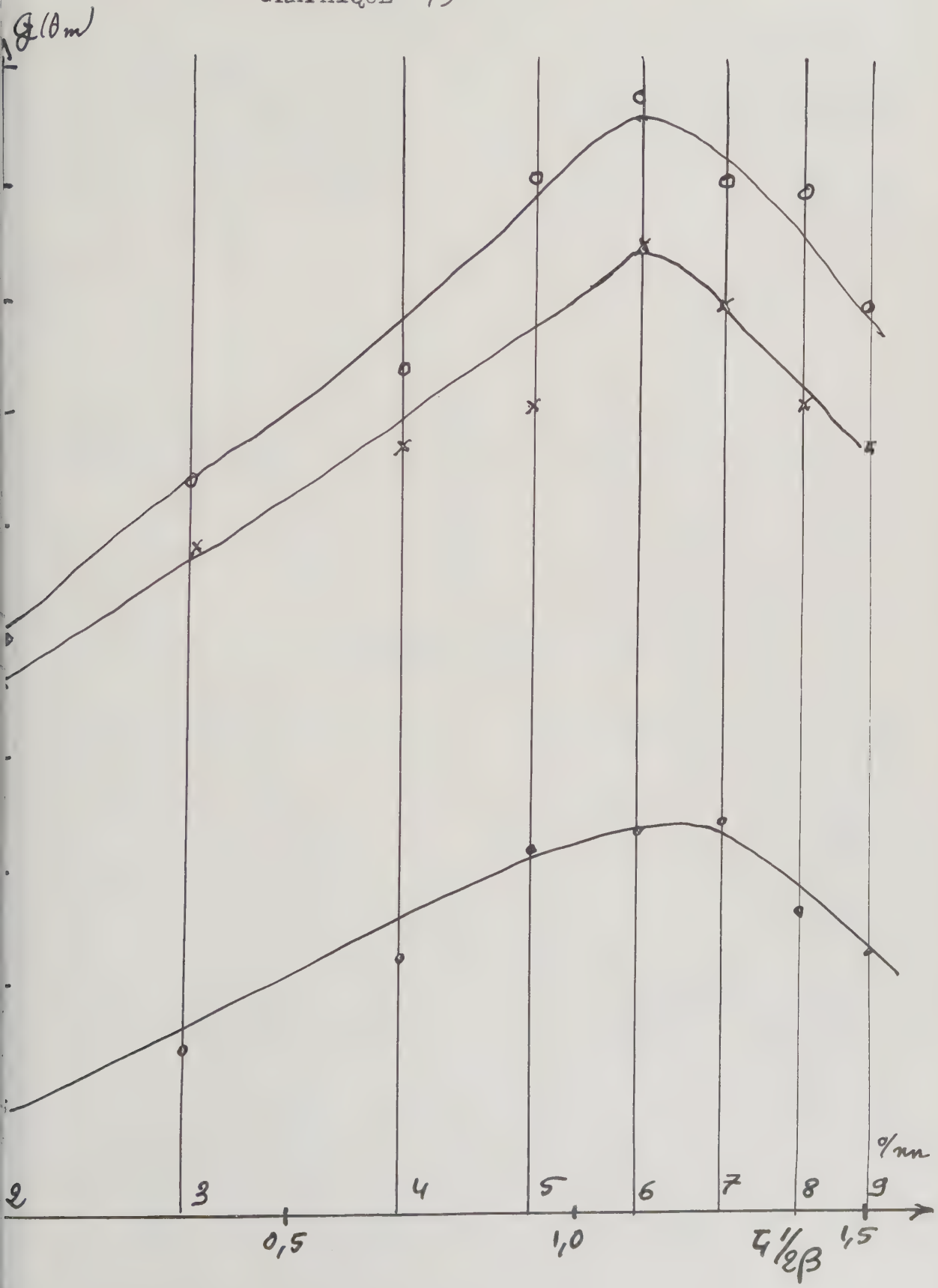
La puissance du four du dilatomètre n'a pas permis dépasser la vitesse de 9°/mn pour atteindre la vitesse limite

Le graphique 76 donne pour quatre autres charbons courbes dilatométriques à deux vitesses différentes.

SCHOR et VANKREVELEN étaient déjà arrivés aux mêmes résultats expérimentaux (47).

VARIATIONS DU GONFLEMENT AVEC LA VITESSE DE CHAUFFE

GRAPHIQUE 75

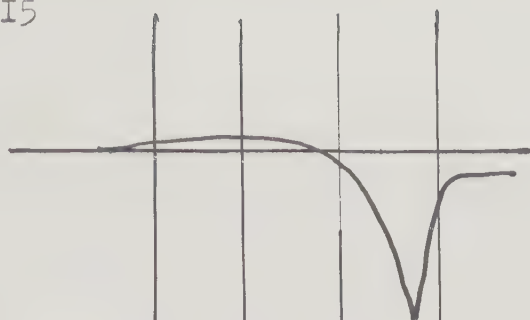
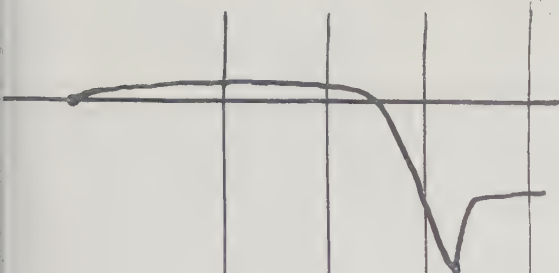


2°/mn

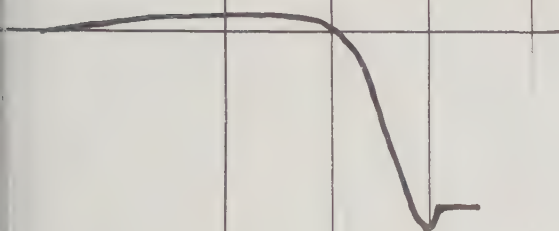
GRAPHIQUE 76

4°/mn

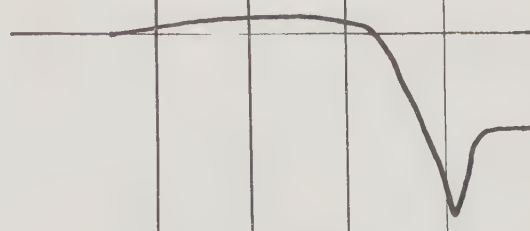
CUVELETTE 10/I5



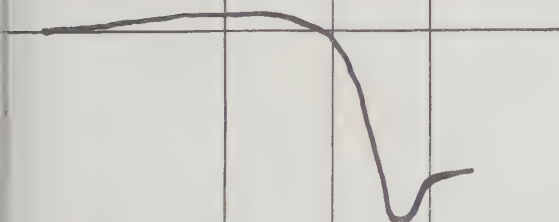
GARGAN 7/I5



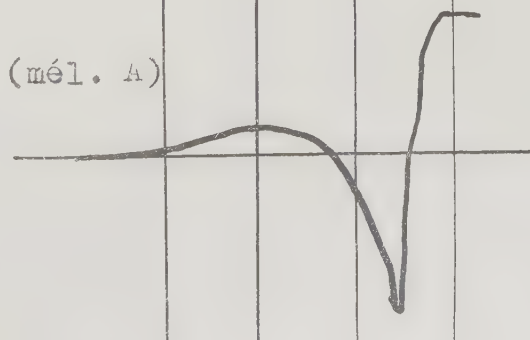
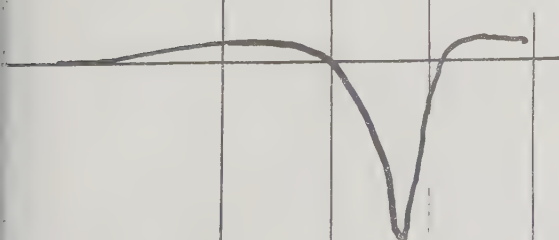
1 cm = 14,3%



MERLEBACH 10/I5



PUITS VI (mél. A)



300 350 400 450°C

300 350 400 450°C

F. - ETUDES EXPERIMENTALES A TEMPERATURE CONSTANTE

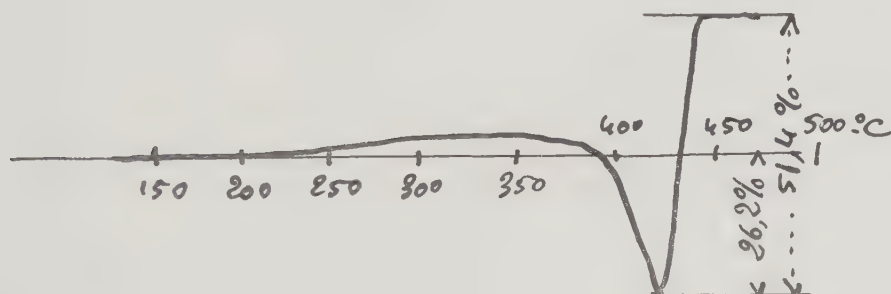
I°)- Contraction:

Le graphique 77 donne la courbe dilatométrique du PUIITS VI O/G. Sur le graphique 78 le chauffage a été arrêté soit à 330°C (maximum de l'augmentation de volume du à la rupture des chaines, revoir page 130), soit à 390°C (où commence la contraction apparente), soit à 410°C (au milieu de la contraction) puis on a enregistré la courbe avec la diminution de la température due au refroidissement. Il est fondamental de noter qu'à partir du moment où la température "retombe" il n'y a plus de variation de volume:

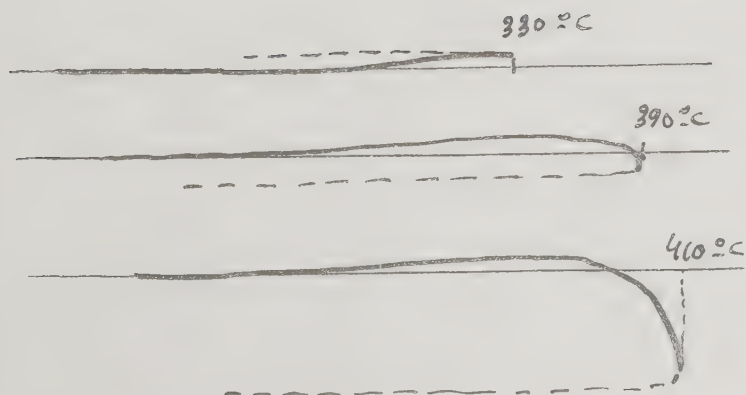
Seizième résultat expérimental:

La valeur de la contraction ne dépend que de la température.

GRAPHIQUE 77



GRAPHIQUE 78



Ce qui justifie l'hypothèse de calcul faite à la page 200 : la rupture des chaînes n'est pas cinétique (en toute rigueur la vitesse est très élevée)

N.B. Pour réaliser cette série d'expériences il faut d'abord procéder à une série "à blanc": on dispose un couple dans l'échantillon sans placer le piston poussoir, on arrête le chauffage à diverses températures et on note le maximum de la température enregistrée dans l'échantillon. Ceci conduit à un graphique qui permet de connaître la température où il convient d'arrêter le chauffage quand on cherche pour la température de l'échantillon une valeur donnée.

2°)- Au plastomètre GLESLER:

Les essais ont été menés sur deux charbons : Saint-Charles et Freyming-Cavelette (fines lavées) qui, à 3°/mn, ont pour courbes plasto/métriques (moyennes de quatre séries de déterminations):

TABLÉAU XV

	S.C.	F.C.		S.C.	F.C.		S.C.	F.C.
408	4	5	429	259	455	450	1125	4
411	6	10	432	339	589	453	527	0
414	10	17	435	1262	548	455	176	
417	13	24	438	1961	350	459	44	
420	23	34	441	2447	160	462	10	
423	40	55	444	2549	52	465	3	
426	89	190	447	1935	15	468	0	

Ensuite d'autres séries ont été menées en maintenant la température constante soit avant, soit pendant, soit après le paroxysme.

TABLÉAU XVI

temp. à:	420° S.C.	442	455	425° F.C.	432	440
0	28	2172	766	195	580	150
1	56	1344	324	310	488	103
2	159	1071	105	471	389	37
3	403	730	5	177	192	8
4	856	547	1		105	1
	1054	207		25	15	
6	968	57		9	5	
7	577	14		3		
8	384	4				

Rappelons (21) (page II3) :

$$\alpha_0(\theta) = \frac{K\varepsilon^2}{\varphi_0} \frac{N^{d+1}(\theta) u^d(\theta) [1 - u(\theta) - v(\theta)] [N - N(\theta) u(\theta)]}{N^{d+2}}$$

Quand l'échantillon est en dessous de θ_{20} ou au dessus d'un moment que la température est maintenant constante $N(\theta)$ demeure invariable d'après l'étude de la contraction. v se met à croître selon la loi à température constante comme vu au début de ce chapitre, mais puisqu'elle augmente encore, c'est que u décroît moins vite, la conclusion en est que:

Neuvième résultat expérimental:

Les premières micelles qui commencent à se détruire sont principalement des micelles qui ne sont pas à l'état de fusion.

Si nous arrêtons la montée en température au moment du maximum, v augmente plus lentement dans un temps donné et correspondativement diminution pour u , or nous assistons bien à une diminution mais moins rapide. Ainsi pour le Saint-Charles la rotation est encore à la vitesse 60 au bout de 6 minutes, ce qui correspondrait à $442 + 18 = 460^\circ\text{C}$ et dans ce cas on est en dessous de 40; même chose pour une stabilisation de la température au delà du maximum.

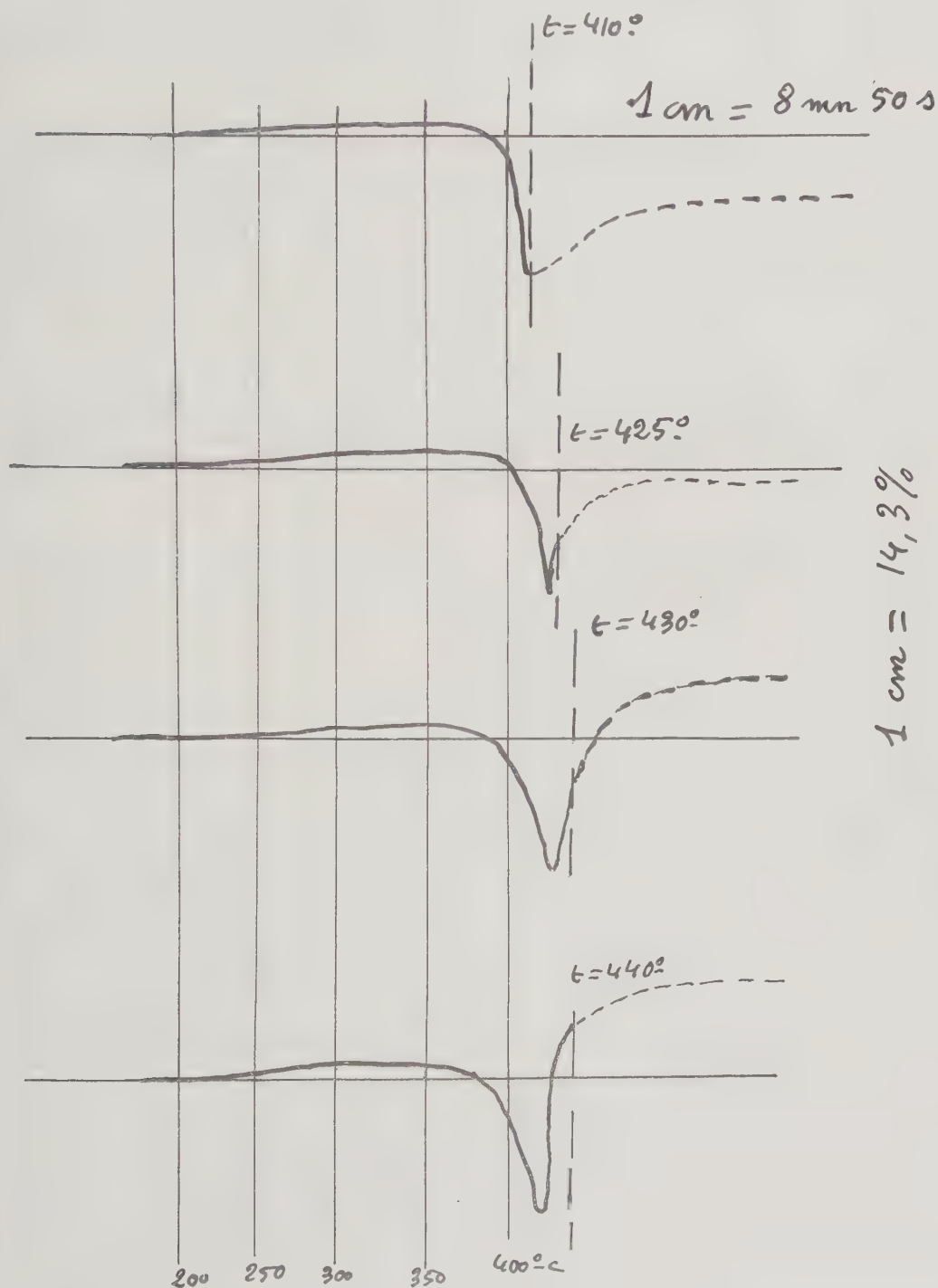
(c) - Gonflement:

La deuxième série de mesures au dilatomètre faite sur le fuit VI (graphique 79) vise l'étude du gonflement: le charbon est chauffé jusqu'à une certaine température t (selon la remarque faite au sujet de la contraction), puis on enregistre le gonflement en fonction du temps la température étant maintenue à cette valeur t ; il y est évident que le gonflement apparent enregistré est d'autant plus important que t est élevé, tout en restant inférieur au gonflement à température sans cesse croissante.

L'interprétation résulte immédiatement de ce qui a été dit au sujet du plastomètre: quand on cesse de chauffer v , donc u , continue à croître avec diminution de la plasticité, mais comme cet accroissement est moins important qu'à température variable, l'on arrive à un gonflement moins important.

GONFLEMENT A TEMPERATURE CONSTANTE

GRAPHIQUE 79



- LA SURFACE DE PLASTICITE

Une discussion s'est élevée d'une part entre J.H. RANVAL (48) et d'autre part A.F. BOYER (49). De quoi s'agissait-il? En reportant les températures de début et de fin de plasticité en fonction de la vitesse de chauffage, savoir si l'on obtenait une courbe fermée ou bien ouverte au grand large.

Tout d'abord la "rive sud" (pour reprendre la terminologie géographique utilisée dans cette discussion courtoise) est une droite parallèle à l'axe des abscisses (33° énoncé, page 28). La rive nord commence par dessiner une croissance AB (figure 48), mais $\varphi(\theta_m)$ croît en sens inverse de $h(\theta_m)$ (figure 49) en particulier devient infini au voisinage de $\frac{h(\theta_m)}{G(\theta_m)} = 1,90$ (selon les charbons) soit de l'ordre de 20°/mn, alors la plasticité disparaît: nous nous retrouvons d'accord avec l'ami de M. CASSAN, il y a la chute brutale BC.

Quant à savoir si on peut maintenir le charbon dans un certain état de plasticité à température constante, ce qui a été dit dans la partie F donne raison à mon camarade d'école BOYER.

FIGURE 48

température

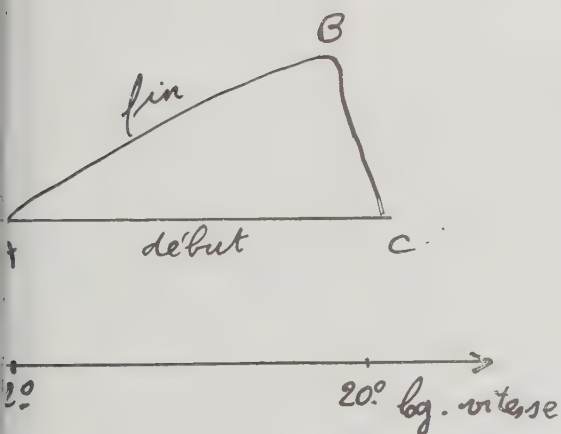
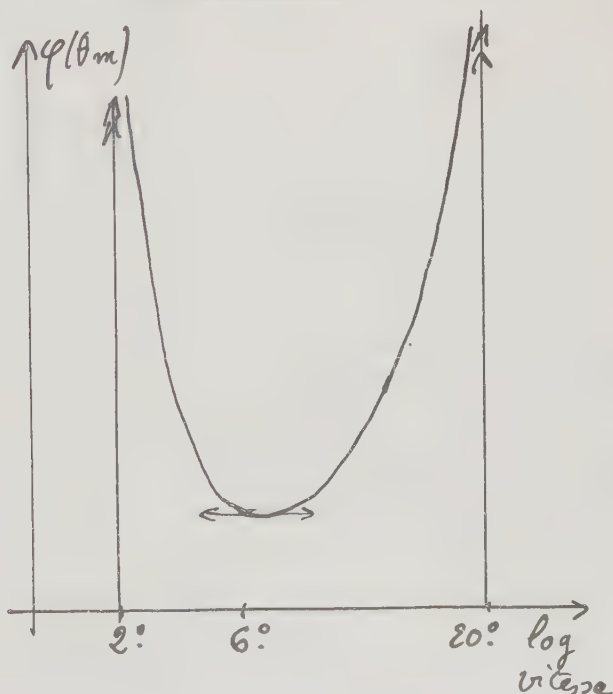


FIGURE 49



APPENDICE VII RESOLUTION DE L'EQUATION EN $\theta_{m\beta}$

Pour simplifier l'écriture, posons:

$$x = \sqrt{\theta_{m\beta}} \quad y = \sqrt{\theta_{m\alpha}}$$

nous avons donc :

$$E(x) \equiv x^3 - 2 \left[y + \frac{1}{py} \frac{\alpha - \beta}{\alpha - \beta} \right] x^2 + \left(\frac{\beta}{p} + y^2 \right) x - \left[\frac{\beta}{p^2 y} + \frac{\alpha - \beta}{\alpha - \beta} \frac{y}{p} \right] = 0$$

La méthode classique conduit à des calculs fastidieux et à une expression peu maniable. Nous allons donc procéder de la façon suivante; d'abord choisissons une loi de chauffe β , aussi voisine que l'on voudra de α , c'est à dire posons:

$$\beta_0 = \alpha + \Delta\alpha$$

avec $\Delta\alpha$ aussi petit que voulu.

Il tombe sous le sens que x doit être voisin de y fixe donc ne peut devenir nul ni augmenter indéfiniment quand $\Delta\alpha$ tend vers zéro. La proposée devient alors équivalente à l'égalité entre les infiniment grands:

$$-2px^2 \frac{\alpha - \beta_0 - \Delta\alpha}{-\Delta\alpha} = 2py \frac{\beta_0 - \alpha - \Delta\alpha}{-\Delta\alpha}$$

qui se résoud immédiatement, puisque seule la racine positive a un sens:

$$x = y \sqrt{\frac{\beta_0 - \alpha}{\beta_0 + \alpha}}$$

Il est classique de montrer qu'alors:

$$x \sim y \left(1 - \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right)$$

Etendons maintenant ce résultat; soit la loi de chauffe $\alpha + \Delta\alpha$

$$x_1 \sim y \left(1 - \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right)$$

Soit la loi de chauffe $\alpha + 2\Delta\alpha$ calculée à partir de la précédente:

$$x_2 \sim x_1 \left(1 - \frac{\Delta\alpha}{\alpha + \Delta\alpha} \right) \sim y \left(1 - \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right) \left(1 - \frac{\Delta\alpha}{\alpha + \Delta\alpha} \right)$$

Pour la loi de chauffe β quelconque, divisons l'intervalle (α, β) en n intervalles partiels égaux à $\Delta\alpha$, il s'en suit qu'en calculant en cascade nous arrivons à:

$$x \sim y \prod_{i=0}^{i=n-1} \left(1 - \frac{\Delta\alpha}{\alpha + i\Delta\alpha} \right)$$

$$\ln x \sim \ln y + \sum_{i=0}^{i=n-1} \ln \left(1 - \frac{\Delta\alpha}{\alpha + i\Delta\alpha} \right)$$

$$\ln x \sim \ln y - \sum_{i=0}^{i=n-1} \frac{\Delta\alpha}{\alpha + i\Delta\alpha}$$

Or quelque soit i :

en supposant $\beta > \alpha$

$$\Delta \alpha > 0$$

$$\alpha + i \Delta \alpha < \alpha + n \Delta \alpha$$

$$\alpha + i \Delta \alpha < \beta$$

$$\Gamma x < \Gamma y - \frac{n \Delta \alpha}{\beta}$$

$$\Gamma x < \Gamma y - \frac{\beta - \alpha}{\beta}$$

De même :

en supposant $\beta > \alpha$

$$\Delta \alpha > 0$$

$$\alpha + i \Delta \alpha > \alpha$$

$$\Gamma x > \Gamma y - \frac{n \Delta \alpha}{\alpha}$$

$$\Gamma x > \Gamma y - \frac{\beta - \alpha}{\alpha}$$

en supposant $\beta < \alpha$

$$\Delta \alpha < 0$$

$$\alpha + i \Delta \alpha > \alpha + n \Delta \alpha$$

$$\alpha + i \Delta \alpha > \beta$$

$$\Gamma x < \Gamma y - \frac{n \Delta \alpha}{\beta}$$

$$\Gamma x < \Gamma y - \frac{\beta - \alpha}{\beta}$$

en supposant $\beta < \alpha$

$$\Delta \alpha < 0$$

$$\alpha + i \Delta \alpha < \alpha$$

$$\Gamma x > \Gamma y - \frac{n \Delta \alpha}{\alpha}$$

$$\Gamma x > \Gamma y - \frac{\beta - \alpha}{\alpha}$$

En conséquence nous venons d'encadrer la racine :

$$y e^{\frac{\alpha - \beta}{\alpha}} < x < y e^{\frac{\alpha - \beta}{\beta}}$$

en supposant $\beta > \alpha$
l'exponentielle du 3^{ème}
membre est inférieure
à l'unité, à fortiori :

$$y > x$$

en supposant $\beta < \alpha$
l'exponentielle du 1^{er}
membre est supérieure
à l'unité, à fortiori :

$$y < x$$

Soit alors un nombre entier positif n tel que :

$$-\Gamma(n-1) > \frac{\alpha - \beta}{\alpha} > -\Gamma n$$

$$\Gamma(n-1) < \frac{\alpha - \beta}{\alpha} < \Gamma n$$

nous avons à fortiori :

$$x > \frac{y}{n}$$

$$x < ny$$

avec pour β les encadrements :

$$\alpha < \beta < \alpha(1 + \Gamma n)$$

$$\alpha > \beta > \frac{\alpha}{1 + \Gamma n}$$

Nous allons chercher une valeur x voisine de la racine vraie x par la méthode d'approximation de NEWTON appliquée à la borne : y

$$x_0 = y - \frac{E(y)}{E'(y)} = y + \frac{2}{p y} \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}$$

Calcul de l'erreur:

Rappelons que la borne supérieure de l'erreur commise par cette approximation est:

$$|x - x_0| < \left| M \frac{(y - \frac{\alpha}{\beta})^2}{2E'(y)} \right| \quad \text{ou} \quad \left| \frac{M (y - \pi y)^2}{2E'(y)} \right|$$

où M est la plus grande valeur $E''(x)$ dans les intervalles respectifs $(\frac{\alpha}{\beta}, y)$ et $(y, \pi y)$

$$E''(x) = 6x - 2 \left[y + \frac{1}{py} \frac{\alpha - 3\beta}{\alpha - \beta} \right]$$

Dans le premier cas en majorant par les inégalités déjà rencontrées:

$$M = 4y - \frac{2}{py} \frac{\alpha - 3\beta}{\alpha - \beta} < 4y - \frac{2(2+3\sqrt{n})}{py\sqrt{n}}$$

Dans le deuxième cas:

$$M = 2y(3n-1) - \frac{2}{py} \frac{\alpha - 3\beta}{\alpha - \beta} < 2y(3n-1) + \frac{2}{py} \frac{2-\sqrt{n}}{\sqrt{n}}$$

On trouve respectivement dans les deux cas

$$|x - x_0| < \frac{p}{4} y^2 \left(\frac{n-1}{n} \right)^2 \left| y - \frac{2+3\sqrt{n}}{py\sqrt{n}} \right| \left| \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta} \right|$$

$$|x - x_0| < \frac{p}{4} y^2 (n-1)^2 \left| y(3n-1) - \frac{1}{py} \frac{\sqrt{n}-2}{\sqrt{n}} \right| \left| \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta} \right|$$

Soit en majorant encore le dernier facteur:

$$|x - x_0| < \frac{p}{8} y^2 \left(\frac{n-1}{n} \right)^2 \left| 2y - \frac{1}{py} \frac{2+3\sqrt{n}}{\sqrt{n}} \right| \frac{1}{\sqrt{n}}$$

$$|x - x_0| < \frac{p}{8} y^2 (n-1)^2 \left| y(3n-1) - \frac{1}{py} \frac{\sqrt{n}-2}{\sqrt{n}} \right| \frac{\sqrt{n}}{1+\sqrt{n}}$$

Nous allons essayer de préciser les ordres de grandeur, pour cela prenons les valeurs moyennes

$$p = 0,03 \quad y = \sqrt{0,03} = 0,1732$$

choisies d'après le tableau suivant le 28^{ème} énoncé.

$$|x - x_0| < 0,45 \left(\frac{n-1}{n} \right)^2 \left| 22 - 3,04 \frac{2+3\sqrt{n}}{\sqrt{n}} \right| \frac{1}{\sqrt{n}}$$

$$|x - x_0| < 0,45 (n-1)^2 \left| 11(3n-1) - 3,04 \frac{\sqrt{n}-2}{\sqrt{n}} \right| \frac{\sqrt{n}}{1+\sqrt{n}}$$

puis construisons le tableau suivant des valeurs de l'erreur possible:

n	cas $\beta > \alpha$	cas $\beta < \alpha$
2	0,3	1,1
3	1,4	8,1
4	3,3	29,2
5	4,4	69,7

Calculons de même les bornes:

n	$\beta > \alpha \quad (1+\sqrt{n})$	$\beta < \alpha \quad \frac{1}{1+\sqrt{n}}$
2	1,69	0,59
3	2,04	0,49
4	2,44	0,41
5	2,68	0,37

Autrement dit sil'on veut sur $\theta_{m\beta} = \alpha^2$ une précision de l'ordre de quelques degrés (précision de la thermobalance par exemple), dans le cas $\beta > \alpha$ on se trouve à l'indice 3 et dans le cas $\beta < \alpha$ à l'indice 2.

La valeur de l'approximation est donc valable pour

$$0,59\alpha < \beta < 2,04\alpha$$

--oOo--

APPENDICE VIII RECHERCHE DE L'ENVELOPPE

Identifions l'équation de la tangente :

$$\frac{z}{p} \beta + \theta_{m\beta} - (\theta_{m\alpha} + \frac{z}{p}) = 0$$

à l'équation:

$$u(\beta) + v(\theta_{m\beta}) + h = 0$$

$$\frac{up\alpha}{z} = \frac{v}{1} = \frac{-h}{\theta_{m\alpha} + \frac{z}{p}}$$

Soit $\theta_{m\beta} = f(\beta)$ donc aussi $\theta_{m\alpha} = f(\alpha)$ l'équation de l'enveloppe (ponctuelle), l'élimination de α nous conduit directement à l'équation tangentielle de l'enveloppe:

$$\mathcal{F}(u, v) = f\left(\frac{zv}{up}\right) + \frac{z}{p} + \frac{h}{v} = 0$$

On sait que l'on passe alors à la relation ponctuelle en éliminant h, u, v entre :

$$u\beta + v f + h = 0$$

$$f + \frac{z}{p} + \frac{h}{v} = 0$$

$$\frac{\beta}{f'_u} = \frac{f}{f'_v} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{zv}{up} f' - \frac{h}{v}\right)\beta + \frac{zv^2}{pu^2} f f' = 0$$

ce qui conduit à l'équation différentielle du premier ordre:

$$\beta f' + f + \frac{z}{p} + \frac{\beta p}{z} f f' = 0$$

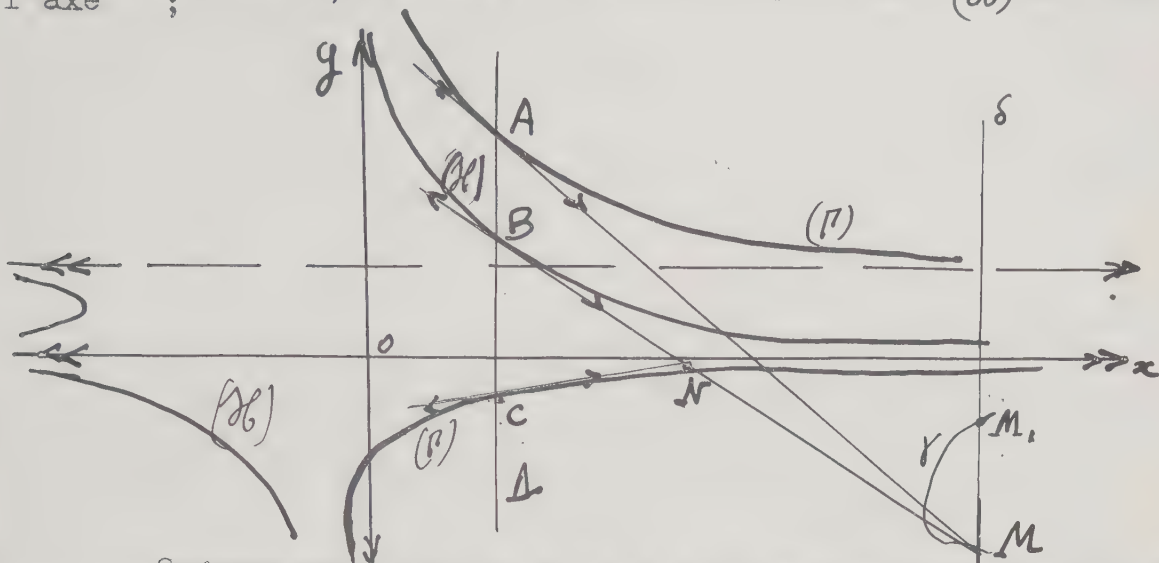
Comme l'enveloppe est une courbe intégrale particulière; on trouvera sans difficulté l'intégrale générale:

$$\mathcal{U} \frac{\beta}{\beta_0} = -\frac{p}{z} f$$

d'où l'intégrale particulière:

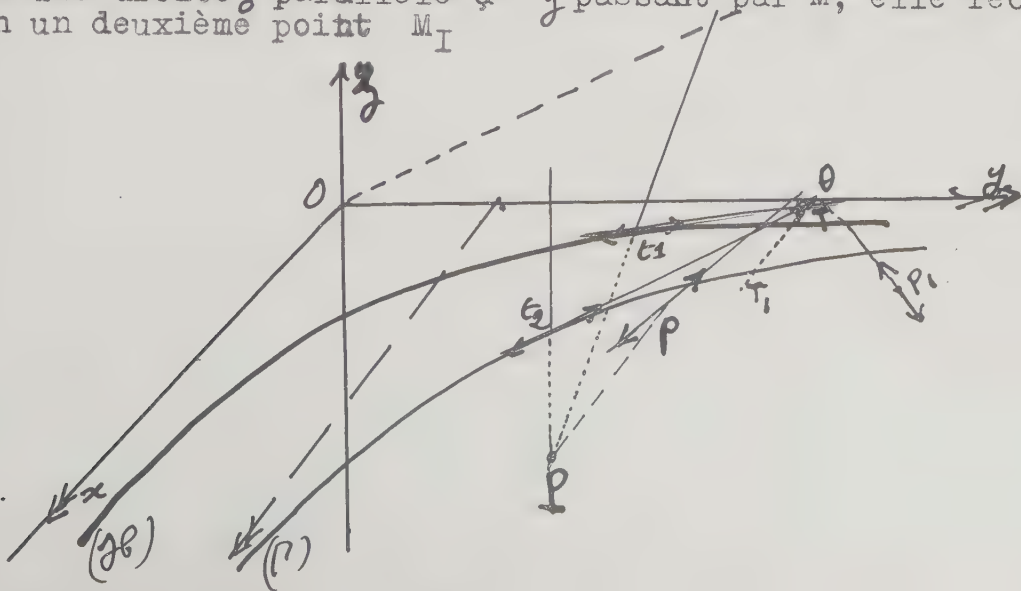
$$\theta_{m\beta} = \theta_{m\alpha} - \frac{z}{p} \mathcal{U} \frac{\beta}{\alpha}$$

Dans le plan des axes les deux surfaces ont pour trace l'une la cubique (Γ) l'autre l'hyperbole équilatère $(\mathcal{H})$ associée à l'axe ;



Soient deux points A et B sur les deux courbes à la même abscisse, les tangentes en ces points se coupent en un point M. Cherchons la nature du lieu des points M tels que l'on puisse pareux mener les tangentes aux deux courbes telles que les points de contact aient la même abscisse.

Considérons la droite Δ portant A et B parallèle à l'asymptote Oy commune aux deux courbes. Cette droite ne recoupe à distance finie la cubique qu'en un deuxième point C; la tangente en ce point rencontre BM en N. La tangente BM à l'hyperbole nous ne pouvons donc associer deux tangentes NC et MA tels que A B C soient alignés parallèlement à Oy ; dès lors la droite BM coupe le lieu en deux points: M décrit une conique γ quand (Δ) se déplace parallèlement à lui-même. Soit alors une droite δ parallèle à Oy passant par M, elle recoupe γ en un deuxième point M_I



Soit P le point courant de l'intersection, projeté en p sur le plan yz . Les plans tangents en P aux deux surfaces ont pour traces sur xy les tangentes aux deux directrices aux points t_1, t_2 où s'appuient les génératrices qui sont parallèles par définition au plan xz , donc le plan Pt_1t_2 lui aussi est parallèle à xz , t_1, t_2 ont les propriétés de A et B dans la figure précédente, et le point T joue le rôle de M . Soit θ la projection de T sur yz , la tangente à la projection de l'intersection est $p\theta$. Le point θ correspond à T et aussi à un autre point T_I (l'analogue de M_I) à partir duquel nous ne pouvons reconstruire qu'un seul autre point p_i . Donc par θ nous pouvons mener deux tangentes et deux seulement $p\theta$ et $p_i\theta$ à la projection de l'intersection qui de ce fait est une courbe de deuxième classe donc une conique.

La droite de l'infini du plan yz coupe l'hyperbole et la cubique qui ont pour asymptote Oy en respectivement 1 et 2 points (point double à l'infini de la cubique), donc la génératrice correspondante du conoïde coupe 2 génératrices du cylindre: ces points (intersection de droites réelles) sont réels: la conique a deux points réels à l'infini, c'est une hyperbole dont on fixe par là-même les asymptotes.

On verra facilement que cette hyperbole passe par O correspondant correspondant au point d'intersection à l'infini dans la direction des projetantes. Il s'en suit que sur la figure le point G est atteint asymptotiquement quand θ_m croît.

APPENDICE A PROPRIÉTÉS DE L'ABSCISSE DU MAXIMUM DE V/a

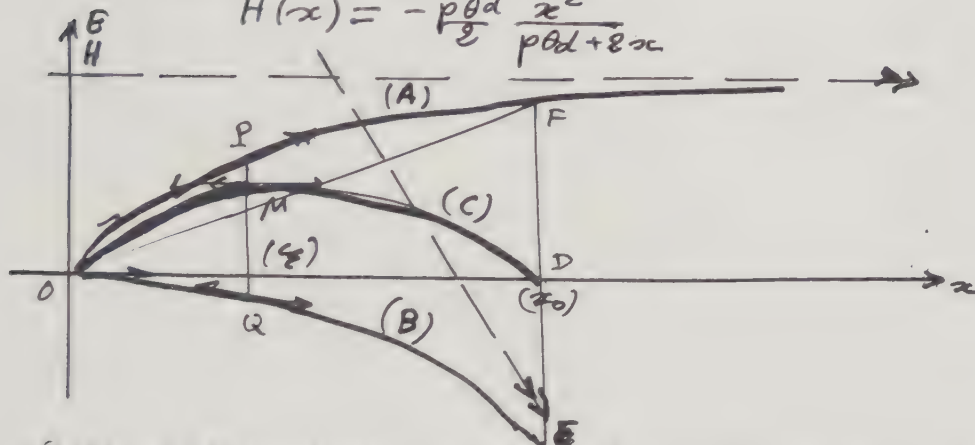
Nous ne changerons rien aux dispositions respectives des courbes de la figure 44 en divisant les équations par $e^{-\frac{p\theta d}{2}}$

L'exponentielle (A) est alors:

$$E(x) = 1 - e^{-x}$$

et l'hyperbole (B)

$$H(x) = -\frac{p\theta d}{2} \frac{x^2}{p\theta d + 2x}$$



Soit x_0 l'abscisse du point D où (C) recoupe l'axe des abscisses:

$$DF = DE$$

$$DF = 1 - e^{-x_0}$$

$$DE = -\frac{p\theta d}{2} \cdot \frac{x_0^2}{p\theta d + 2x_0}$$

(a)

$$1 - e^{-x_0} + \frac{p\theta d}{2} \frac{x_0^2}{p\theta d + 2x_0} = 0$$

La pente de OF est alors

$$\text{soit } \frac{1 - e^{-x_0}}{x_0}$$

$$\text{soit } \frac{p\theta d}{2} \frac{x_0^2}{p\theta d + 2x_0}$$

Le maximum M de la courbe (C) a la même abscisse ξ que les points P et Q dont les tangentes ont des pentes opposées. Dès lors ξ est racine de:

(b)

$$e^{-\xi} = \frac{p\theta d}{2} \frac{\xi(p\theta d + \xi)}{(p\theta d + 2\xi)^2}$$

Nous nous proposons d'établir que x_0 étant racine de l'équation (a), si l'on en déduit ξ par la relation:

(c)

$$e^{-\xi} = \frac{1 - e^{-x_0}}{x_0}$$

la valeur trouvée pour ξ vérifie (b).

comme il s'agit de relations transcendentes, nous allons mener le calcul avec des valeurs numériques. Il se trouve qu'un seul paramètre intervient $p\theta d$; celui-ci pour les charbons étudiés est compris entre 1,08 (Z) et 3,77 (K) donc:

La méthode d'approximation de LAGRANGE conduit respectivement à 4,12 et 1,80 pour x_0

d'où $\xi = 1,430$ et 0,784

avec ces valeurs le premier membre de (b) ainsi calculé vaut 0,239 et 0,452

le deuxième membre: 0,248 et 0,472

Il y a donc vérification approximative de l'égalité.

Nous venons par là-même de démontrer que le maximum de la courbe (C) a la même abscisse que le point P où la tangente est parallèle à OF qui correspond au point où (C) passe aux ordonnées négatives.

- Chapitre dixième -

--oOo--

- Interprétation de l'action de la pression -

--oOo--

- Reflexions sur l'action de la pression

Pour expliquer l'action de la pression dont nous avons vu les conséquences expérimentales dans le deuxième chapitre, selon le chemin que nous suivons pour exposer cette thèse de la fusion passagère, deux hypothèses viennent d'abord à l'esprit:

a)- La pression joue directement sur la fusion par la loi de CLAPEYRON, ce qui entraîne une augmentation de μ , un baissment de φ , et alors on conçoit l'élévation de $g(\theta_m)$. Essayons de chiffrer cette hypothèse; prenons le cas du Gargan 7/15 (graphique 36, page 35), la pression passant de 1 à 20 kg/cm² multipliée par 4 le gonflement. Par le vingt-deuxième énoncé (page 150) :

$$g(\theta_m) = \frac{P \varepsilon^4}{12 \varphi(\theta_m)}$$

Donc dans ce cas nous devons admettre que $\varphi(\theta_m)$ est multiplié par 5 la formule (22) (page 114) indique que grossièrement $\varphi(\theta)$ varie comme $\mu^{-1/2}$ (plasticité sphérique), en première approximation il faudrait diviser par 25. Une telle variation est incompatible avec les ordres de grandeur auxquels nous sommes habitués la formule de CLAPEYRON.

b)- Déplacement de l'équilibre par action de la pression, c'est également irrecevable: il ne s'agit pas d'une dissociation comme dans le cas scolaire du carbonate de calcium, puisqu'il n'y a pas réversibilité matières volatiles + semi-coke + charbon.

Toujours par le vingt-deuxième énoncé nous avons:

$$g(\theta_m) = \frac{T_1 + \theta_m}{273} \cdot \frac{V(\theta_m)}{2P}$$

En supposant que θ_m varie pas, ce qui sera démontré ultérieurement de toute façon on l'observe sur les graphiques du deuxième chapitre, nous sommes conduits à envisager pour $V(\theta_m)$ une multiplication par 80. Nous rejèterons tout de suite que ceci est dû à une dissociation des matières volatiles naissantes pour donner des produits plus légers donc à volume total plus grand: ce serait se placer en infraction avec les lois de la thermodynamique sur le déplacement des équilibres avec augmentation de volume par action de la pression. Mais nous avons observé un accroissement du même ordre de grandeur dans le cas d'une variation de la loi de chauffe, ainsi la figure 45 montre que $V(\theta_m)$ est proportionnel à 0,700 pour $G^{\alpha}/\beta = 0,8$ et à 0,0179 pour $G^{\alpha}/\beta = 0,1$. Ceci nous conduit naturellement à penser que les actions de la loi de chauffe et de la pression sont très voisines.

B. - PROPRIÉTÉ FONDAMENTALE DE L'ACTION DE LA PRESSION

Nous allons chercher à retrouver des relations analogues à celles de la loi de chauffe. Il faut en premier lieu trouver la loi de décomposition sous pression. Les isothermes d'absorption par le charbon de divers gaz et liquides ont été étudiés (50) et (51). Une micelle libérée est une molécule simple incapable d'adsorber, par contre les micelles déjà décomposées se ressoudant en un produit complexe et poreux capable d'absorber les gaz, ceux-ci dans ce cas ne sont autres que les matières volatiles naissantes.

Partons de la formule de LANGMUIR:

quantité de gaz absorbé sous la pression P : $\frac{A'P}{1+BP}$ pour l'unité de masse

Nous pouvons alors écrire la quantité de matières volatiles refixées par les micelles détruites:

$$\frac{AP}{1+BP} \nu(\theta)$$

(pour ne pas superposer les coefficients on a noté ici A au lieu de A' pour inclure directement le coefficient de passage de la masse de micelles détruites au nombre de celles-ci).

Pour effectuer la désorption il faudra fournir une énergie comme pour la destruction. Ce qui veut encore dire que le nombre de micelles assimilables aux micelles non détruites - du point de vue potentiel de génération de matières volatiles libres jouant sur le volume - est égal à la somme du nombre de micelles effectivement non décomposées et du nombre de micelles détruites mais ayant commis une absorption (faire attention que dans $\nu(\theta)$ on a implicitement utilisé l'absorption sous $P=1$)

$$1 - \nu(\theta) + \left[\frac{AP}{1+BP} - \frac{A}{1+B} \right] \nu(\theta)$$

qui peut se mettre sous la forme:

$$1 - \nu(\theta) \frac{E+FP}{G+HP}$$

rente-cinquième énoncé:

Pour l'étude de la fusion passagère sous la pression il faut remplacer $\nu(\theta)$ déterminé sous la pression unité par

$$\nu_P(\theta) = \nu(\theta) \cdot \frac{E+FP}{G+HP}$$

avec évidemment $E+F=G+H$ $[\nu_{P=1}(\theta) = \nu(\theta)]$

$$\begin{cases} E = 1+A+B \\ F = B+B^2-A \\ G = 1+B \\ H = B+B^2 \end{cases}$$

Remarquons que:

$$\frac{\partial v_p(\theta)}{\partial p} = v(\theta) \cdot \frac{FG - EH}{(G + H)^2}$$

(94) $FG - EH = -A(1+B)^2 < 0$

Corollaire du trente-cinquième énoncé:

Une élévation de la pression appliquée entraîne un retard dans la décomposition des micelles.

La relation de LANGMUIR étendue par la théorie de RUNAUER, s'écrit en explicitant les fonctions températures:

$$A = a e^{\frac{E}{R(T_1 + \theta)}}$$

$$B = b e^{\frac{E}{R(T_1 + \theta)}}$$

il s'en suit que:

(95)
$$v_p(\theta) = v(\theta) \frac{e^{-\frac{E}{R(T_1 + \theta)}} + (a+b) + [(b-a) + b^2 e^{\frac{E}{R(T_1 + \theta)}}] P}{e^{-\frac{E}{R(T_1 + \theta)}} + b + [b + b^2 e^{\frac{E}{R(T_1 + \theta)}}] P}$$

la température θ la fraction de micelles qui ne se décomposent plus par action de la pression P est alors:

(96)
$$v(\theta) \frac{a(P-1)}{e^{-\frac{E}{R(T_1 + \theta)}} + b + [b + b^2 e^{\frac{E}{R(T_1 + \theta)}}] P}$$

Voyons maintenant les réalités numériques:

$R = 2,98$ pour l'énergie en Kcal.

E énergie de désorption, inférieure à l'énergie d'activation de la destruction des micelles, qui elle-même est inférieure à l'énergie équivalente d'activation (formule 72 page 204 à $3(\theta) \leq 1$), donc en se reportant au tableau XIII (page 210) E est au grand maximum égal à 80 Kcal. jusqu'à la valeur en θ_m

$T_1 + \theta$ a pour faible valeur T_1 lui-même dont la plus faible valeur connue pour les charbons lorrains est $567^\circ K$ (tableau II page I77)

$$\frac{E}{R(T_1 + \theta)} < \frac{80}{2,98 \times 567} \text{ soit } 0,047$$

Ils'en suit que si l'on assimile les exponentielles à l'unité l'erreur est inférieure à 5%. Nous considérerons en première approximation dans ce problème E, F, G, H comme des constantes.

trente-sixième énoncé:

L'application de la pression transforme la courbe de destruction des micelles par une affinité selon les ordonnées; le rapport de cette affinité est une fonction homographique de la pression.

Dès lors v_p'' et v'' sont nuls pour la même valeur de la variable.

Corolaire du trente-sixième énoncé:

La pression ne modifie pas la température du point triple de la fusion passagère.

—••00—••

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA PLASTICITE

A une température donnée sous pression nous avons donc plus de micelles non décomposées que dans le cas où la pression est égale à l'unité. Il s'ensuit que u a pu augmenter en entraînant une diminution de $\varphi(\theta)$.

Ceci peut se calculer grâce au développement (56) de la page 151; θ_m et N_f sont des invariants dans ce problème et par l'affinité géométrique:

$$97) \quad \begin{cases} v_p = \frac{E+FP}{G+HP} v \\ 1 - M_{IP} = v_p(\theta_m) = \frac{E+FP}{G+HP} (1 - M_I) \\ M_{IP} = \frac{(G-E)+(H-F)P}{G+HP} + \frac{E+FP}{G+HP} M_I \end{cases}$$

Or au départ les deux courbes v_p et v sont tangentes à 0θ , donc là encore u/q est conservé, c'est à dire $1 - \beta$. Le développement (56) écrit pour la pression P et la pression u reste égal à lui-même, il s'ensuit qu'entre les paramètres de plasticité ω et ω_p nous avons la relation:

$$\frac{P\theta_m}{2} (\omega_p - 1) + \frac{5M_{IP}}{4v_p} N_{fp} (\omega_p - 1) = \frac{P\theta_m}{2} (\omega - 1) + \frac{5M_I}{4v} N_{fp} (\omega - 1)$$

On s'est borné aux deux premiers termes du développement puisqu'il ne s'agit pas de déterminer une valeur absolue mais une variation.

En tenant compte des formules de passage (96), nous arrivons à une autre fonction homographique de P :

$$98) \quad \omega_p - 1 = \frac{[2P\theta_m v + 5M_{IP} N_{fp}] [E+FP] (\omega - 1)}{[2P\theta_m v + 5M_{IP} N_{fp}] [E+FP] + 5[(G-E)+(H-F)P] M_I N_{fp}}$$

$$98 \text{ bis}) \quad \omega_p = \frac{[2P\theta_m v + 5M_{IP} N_{fp}] [E+FP] \omega + 5[(G-E)+(H-F)P] M_I N_{fp}}{[2P\theta_m v + 5M_{IP} N_{fp}] [E+FP] + 5[(G-E)+(H-F)P] M_I N_{fp}}$$

Le dénominateur de l'expression de $\omega_p - 1$ peut se simplifier en:

$$2P\theta_m v (E+FP) + 5(G+HP) M_I N_{fp}$$

qui est positif comme le numérateur, donc quelque soit P , ω et $\omega_p - 1$ sont de même signe:

rente-septième énoncé:

La pression en dépit des apparences expérimentales, peut conférer aux flambants gras les caractères plastiques des charbons gras.

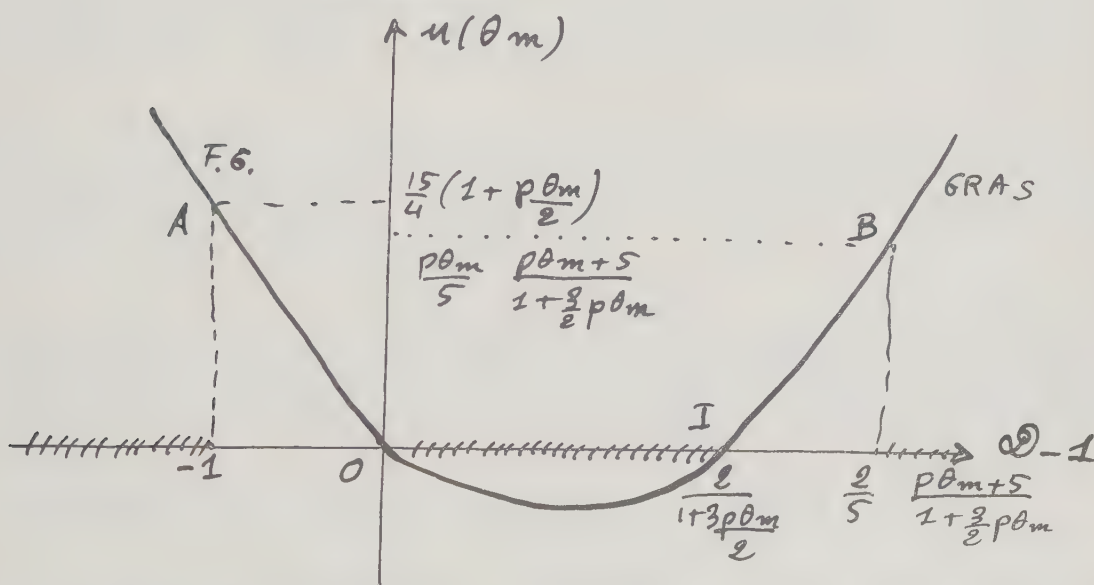
Le calcul montre que (98) a une dérivée en p qui a le même signe que: $(\mathcal{D}-1) A (1+B)^2 N_I N_f p [2 p \theta_m \mathcal{V} + 5 N_I N_f p]$ où l'on retrouve (94)

Trente-huitième énoncé:

Par élévation de pression le coefficient de plasticité $\mathcal{D}-1$ a une dérivée proportionnelle à la variation du retard de la décomposition des micelles.

Dans le cas des gras $\mathcal{D}-1$ est positif (26° énoncé page 185) l'élévation de pression augmente $\mathcal{D}-1$, conclusion opposée dans le cas des flambants gras. Dès lors en nous reportant aux pages 224 et 225 nous avons les déplacements de l'asymptote et de la tangente à l'origine de u (en changeant le sens des variations). L'étude des variations de u est plus facile que dans le problème de la loi de chauffe puisqu'ici θ_m est invariable (corolaire du 36° énoncé), dans ce problème de la pression en effet (57) (page 153) est simplement la parabole de la figure 50

FIGURE 50

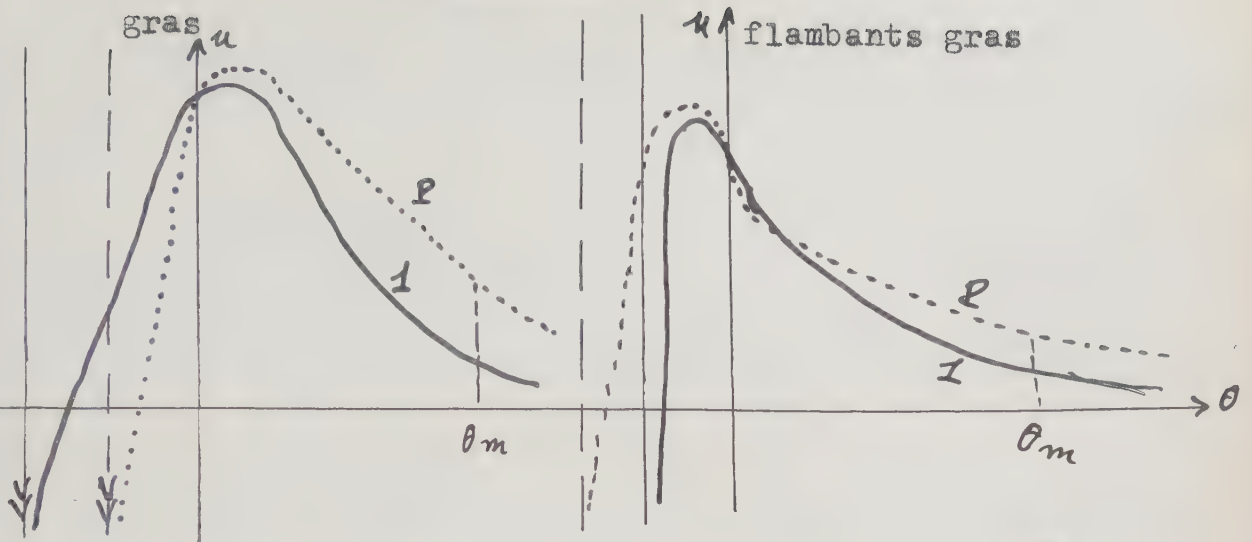


Il y est très clair que dans tous les cas l'élévation de la pression a pour résultat un accroissement de u par $\mathcal{D}-1$. Nous pouvons maintenant indiquer le déplacement de la courbe avec l'augmentation de la pression.

Trente-neuvième énoncé:

Avec l'élévation de la pression appliquée la courbe représentant les variations de la fraction de micelles fondues en fonction de la température se modifie ainsi qu'il est indiqué sur la figure 51.

FIGURE 51



N.B. Pour un charbon gras l'élévation de la pression gêne la décomposition des micelles donc de ce fait laisse à une température donnée une quantité plus importante de micelles susceptibles de fondre. Dans le cas des flambants gras on retrouve les mêmes conséquences que celles signalées au N.B. de la page 228.

Rappelons qu'à la page 228 la formule (27) donnant le début de la zone de plasticité a été mise sous une forme où θ_d n'apparaît que θ qui n'est qu'un invariant dans notre problème actuel: une élévation de la pression appliquée ne modifie pas le début de la zone de plasticité.

On aurait pu s'attendre à priori à une diminution de θ_d surtout dans le cas des gras. Or reportons-nous à la page 121 où θ_d a été calculé: il doit se trouver que l'augmentation de u soit compensé par la diminution de v dans l'expression $\alpha_0(\theta)$ pour $\theta = 20$.

$$(99) \quad u'(\theta_d) [1 - v(\theta_d) - u(\theta_d)] [1 - u(\theta_d)] = C_{\frac{e}{e}}$$

En nous reportant à la figure I6 de la page 122, vu que θ_m est constant :

Quarantième énoncé:

Une élévation de la pression appliquée ne modifie pas la zone de plasticité.

Nous pouvons écrire de même puisque $\alpha_0(\theta_d) = \alpha_0(\theta_p) = 20$

$$(99 \text{ bis}) \quad u'(\theta_d) [1 - v(\theta_d) - u(\theta_d)] [1 - u(\theta_d)] = u'(\theta_p) [1 - u(\theta_p) - v(\theta_p)] [1 - u(\theta_p)]$$

indépendamment de P .

Nous ne pouvons plus déduire le gonflement des valeurs de la fonction $u(\theta_m)$ avec la pression variable, car nous ne connaissons pas les produits de la pyrolyse sous une pression différente de celle qui fut étudiée. Il faut dès lors passer par l'étude de $q(\theta_m)$.

Dans la relation (99 bis) nous avons les coefficients P et θ_m qui sont indépendants de la pression, dans u seuls en dépendent B et D ; or en exprimant le fait que l'ordonnée à l'origine est constante, nous avons une relation entre B et D il s'en suit que (99 bis) en fournissant une autre est vérifiée à toutes les températures.

Quarante et unième énoncé:

La plasticité cylindrique à toutes les températures est indépendante de la pression.

En particulier en explicitant la constante, et en se plaçant au point triple

$$(100) \quad u_p'(\theta_m) [1 - v_p(\theta_m) - u_p(\theta_m)] [1 - u(\theta_m)] = \frac{P}{\xi \epsilon}$$

Sur la figure 50 seuls sont valables les deux arcs OA et IB, nous allons les remplacer par les cordes:

$$\text{corde OA} \quad u_p(\theta_m) = \frac{15}{4} (1 + p \frac{\theta_m}{\epsilon}) (\omega_p - 1)$$

$$\text{corde IB} \quad \frac{5u_p(\theta_m)}{p\theta_m} \cdot \frac{1 + 3p \frac{\theta_m}{\epsilon}}{5 + p\theta_m} = \frac{(1 + \frac{2}{\epsilon} p \theta_m)(\omega_p - 1) - 2}{\frac{2}{5}(p\theta_m + 5) - 2}$$

il faut donc séparer l'étude des deux types de charbons.

a) - Cas des flambants gras:

$$u_p(\theta_m) = u(\theta_m) \frac{\omega_p - 1}{\omega - 1}$$

le calcul fait apparaître deux groupements de termes caractéristiques de la courbe thermopondérale:

$$G = 2p\theta_m \omega + 5M_I N_{yp}$$

$$M = 5M_I N_{yp}$$

dès lors par (98):

$$u_p(\theta_m) = u(\theta_m) \frac{G(E + FL)}{G(E + FL) + [(G - E) + (M - FE)]M}$$

$$u_p(\theta_m) = u(\theta_m) \frac{G(E + FL)}{(GM + 2p\theta_m \omega E) + (HM + 2p\theta_m \omega F)P}$$

Reprenons (IOO) en passant en plasticité sphérique:

$$\varphi(\theta_m) u^5(\theta_m) = \frac{P}{E} = \varphi_L(\theta_m) u_p^5(\theta_m)$$

$$(IOI) \quad \varphi_L(\theta_m) = \left[\frac{G(E+FL)}{(G\mathcal{M} + 2p\theta_m VE) + (H\mathcal{M} + 2p\theta_m VF)L} \right]^{-5} \varphi(\theta_m)$$

La dérivée selon P de $\varphi_L(\theta_m)$ est toujours proportionnelle à $\frac{d\varphi}{dP}$ avec le coefficient -5, donc $\varphi_L(\theta_m)$ croît avec l'élévation de la pression, jusqu'à tendre vers une limite finie:

$$\left[\frac{GF}{H\mathcal{M} + 2p\theta_m VF} \right]^{-5} \varphi(\theta_m)$$

b) - Cas des bharbons gras:

$$u_p(\theta_m) = \frac{(1 + \frac{3}{2} p\theta_m)(2p-1) - 2}{(1 + \frac{3}{2} p\theta_m)(2-1) - 2}$$

$$(IOI \text{ bis}) \quad \varphi_L(\theta_m) = \left\{ \frac{GF(2-1)(1 + \frac{3}{2} p\theta_m) - 2(\mathcal{M}H + 2p\theta_m VF)L + GE(2-1)(1 + \frac{3}{2} p\theta_m) - 2\mathcal{M} - 4p\theta_m E}{[(1 + \frac{3}{2} p\theta_m)(2-1) - 2][G\mathcal{M} + 2p\theta_m VE + (\mathcal{M}H + 2p\theta_m VF)L]} \right\}^{-5}$$

On trouve la même dérivée que dans les cas précédents avec en plus le facteur:

$$\frac{(2-1)(1 + \frac{3}{2} p\theta_m)}{(2-1)(1 + \frac{3}{2} p\theta_m) - 2}$$

qui est toujours positif pour les gras: même signe pour la dérivée dans les deux cas, et comme $H > F$ -voir (93)- donc limite finie également.

Quarante-deuxième énoncé:

Avec l'élévation de la pression il se produit une augmentation du coefficient de la plasticité sphérique au point triple, cette croissance est bornée supérieurement.

De ce fait comme:

$$\varphi = \varphi_0(1-u)(1-u-v)u^{-\lambda}$$

et que u est toujours inférieur à 0,71 (26) (page I20), c'est que quelque soit P pris aussi grand que l'on voudra, soit en utilisant la troisième fonction de distribution:

$$w(\theta_m) \neq 0$$

Quarante-troisième énoncé:

Au point triple il existe toujours des micelles ni fondues ni décomposées quelle que soit la pression que l'on puisse exercer.

1°) - Généralités:

Reprenons les neuf résultats expérimentaux du deuxième chapitre et à la lumière de ce que nous savons voyons leur signification.

Larupture des chaines est un phénomène qui se produit à une température θ : bien déterminée pour chaque groupe g : , la pression n'y change que peu : toutes les courbes de contraction pour un charbon donné ont à être voisines (3° résultat expérimental, page 20) et en particulier la température où commence à apparaître la contraction visible n'a pas à dépendre de la pression (1° résultat expérimental, page 20).

Reprenons le 19° énoncé (page 145) sur les conditions de gonflement; nous avons vu que la pression faisait croître $|\omega - 1|$ d'où une diminution de Δ et par là-même une augmentation du paramètre intrinsèque σ , c'est la condition (a) de l'énoncé, la condition (e) est évidente d'elle-même: en favorisant le gonflement la pression abaisse la température de la fin de la contraction apparente (2° résultat expérimental).

En extrapolant ce qui a été dit pour les gras et les flambants gras, il est très net qu'à une pression suffisante le retard dans la décomposition des micelles est assez grand pour permettre une fusion des micelles qui se décomposaient à la cadence normale sous la pression unité, cette fusion entraîne le gonflement (4° résultat expérimental, page 31).

Toute la théorie faite dans le quatrième chapitre n'a pas nécessité une distinction entre les divers types de charbons, ce n'est qu'après dans l'étude de la décomposition qu'il a fallu faire la distinction, mais pas tant que nous nous sommes bornés à l'étude de la structure et de la genèse des micelles (5° résultat expérimental, page 31)

Le fait que ~~que~~ la contraction apparente croisse légèrement avec la pression (6° résultat expérimental, page 32) ne doit pas nous étonner, il s'agit d'un tassage mécanique, le maximum observé avant les pressions donnant le gonflement correspond au fait qu'il y a déjà eu gonflement mais qu'il est disparu dans la contraction. D'où l'intérêt les phénomènes apparents et les phénomènes purs.

Les 7° et 8° résultats expérimentaux vont faire l'objet d'une étude spéciale. Le 9° résultat expérimental (page 42) résulte du fait qu'à pression plus grande correspond ω plus élevé, donc en tout plus de micelles demandant en tout une chaleur de fusion plus importante (en plus de l'énergie de décomposition qui de toute façon devra être fournie). Les alternances

de croissances rapides et de paliers presque horizontaux ^{indiquent} que la fusion atteint des paquets de micelles de plus en plus grosses mais de façon discontinue (écarts entre les divers points de fusion). C'est un phénomène à rapprocher de ce qui a été dit au sujet des énergies de décomposition des micelles à la page 214 et nous retrouvons là ce que LERMUSIAUX remarquait aux R.X (52): il y a des types de micelles de différentes grosseurs nettement distinctes.

2°) - Modifications du gonflement avec la pression:

Nous venons de voir que pour tous les types de charbons gras et flambants gras, le coefficient de plasticité sphérique croissait avec l'augmentation de la pression selon une loi qui est la cinquième puissance d'une fonction homographique, les coefficients dépendant des caractéristiques thermopondérales et des coefficients d'absorption des matières volatiles par le produit engendré par la décomposition des micelles, notons par $\mathcal{H}$ cette fonction:

$$\mathcal{H}(P) = \frac{\mathcal{C}(F+FP)}{(G\mathcal{M} + 2p\theta_m VF) + (H\mathcal{M} + 2p\theta_m VF)P}$$

$$\varphi_P(\theta_m) = \frac{\varphi(\theta_m)}{\mathcal{H}^5(P)}$$

Utilisons encore les formules du 22° énoncé (page 150)

$$\varphi_P(\theta_m) \frac{T_1 + \theta_m}{273} V_P(\theta_m) = \frac{P^2 \varepsilon^4}{6}$$

$$\varphi(\theta_m) \cdot \frac{T_1 + \theta_m}{273} V(\theta_m) = \frac{\varepsilon^4}{6}$$

$$\varphi_P(\theta_m) = P^2 \frac{V(\theta_m)}{V_P(\theta_m)} = \frac{\varphi(\theta_m)}{\mathcal{H}^5(P)}$$

(I02)

$$V_P(\theta_m) = P^2 \mathcal{H}^5(P) V(\theta_m)$$

$$g_P(\theta_m) = \frac{T_1 + \theta_m}{546 P} V_P(\theta_m)$$

$$g(\theta_m) = \frac{T_1 + \theta_m}{546} V(\theta_m)$$

$$g_P(\theta_m) = \frac{1}{P} \cdot \frac{V_P(\theta_m)}{V(\theta_m)} \cdot g(\theta_m)$$

(I03)

$$g_P(\theta_m) = P \mathcal{H}^5(P) g(\theta_m)$$

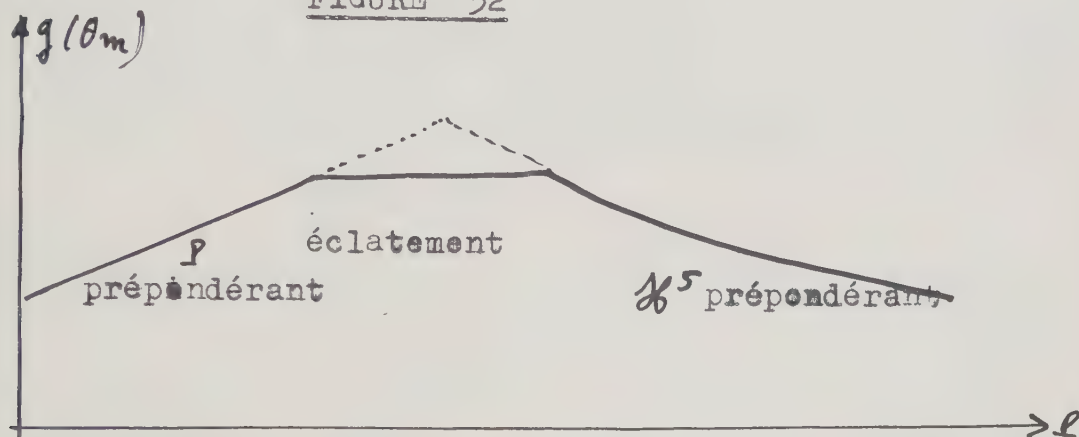
où χ^5 est une fonction décroissante de p ; pour p faible, c'est lui qui impose sa variation contre χ^5 , mais à un moment donné c'est l'inverse qui se produit il se trouve que le maximum de gonflement se met à décroître avec l'élévation de la pression.

Quarante-quatrième énoncé:

Le maximum de gonflement croît quasi linéairement avec la pression appliquée, puis il y a décroissance jusqu'à une limite donnée.

Il se trouve que le gonflement ne peut pas croître jusqu'à une haute valeur, l'expérience au volumètre LONGCHAMBERON montre qu'il se produit un affaissement accompagné d'un brutal dégagement de matières volatiles, il y a donc éclatement des bulles. Ce phénomène se produit toujours au même moment du gonflement. On arrive ainsi au diagramme de la figure 52 qui n'est autre que le 7° résultat expérimental.

FIGURE 52



C'est le cas des graphiques 29, 30, 35, 36 (pages 33, 34, 35); il se peut que la diminution de g se produise avant l'éclatement, on observe alors la forme complète comme sur les graphiques 31 et 32; l'éclatement peut se produire dès les faibles valeurs de p pourvu que l'on parte de $g(\theta_m)$ assez élevé, on n'observe plus la partie ascendante de la courbe: graphiques 29 et 34.

Il se peut également que lorsque u_p prend une valeur suffisante, le charbon reste plastique mais vu la faible montée de $V_p(\theta)$, la pression de plasticité sphérique l'emporte sur la pression des matières volatiles: les bulles diminuent de volume, donc décroissance de g après sa valeur en θ_m , c'est le phénomène du fluage observé (8° résultat expérimental)

3°)- Cas des matières volatiles naissantes:

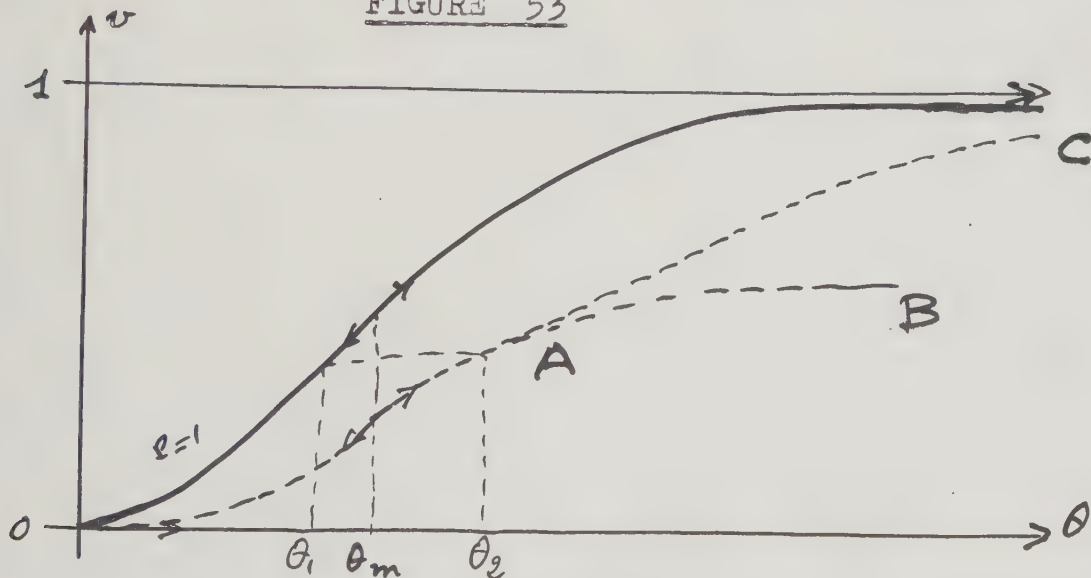
Puisque θ_d et θ_m sont indépendants de la pression, si les matières volatiles naissantes avaient une composition indépendante de la pression à une température donnée:

$$(104) \quad V_p(\theta_m) = \frac{E + FL}{G + HL} V(\theta_m)$$

ce qui ne correspond pas à la formule (102).

La courbe $v_p(\theta)$ est OAB (figure 53) déduite par affinité de la courbe $v(\theta)$; en réalité l'arc AB doit être remplacé par l'arc AC, car alors les exponentielles introduites par BRUNAUER pour θ élevé ne sont plus assimilables à l'unité. Non seulement une micelle qui se décomposait en θ_1 ne va pouvoir le faire qu'en θ_2 , ce qui peut entraîner une réaction de décomposition différente à cette température plus élevée d'où des matières volatiles de nature différente, mais encore les matières volatiles absorbées par le produit de la décomposition des micelles ne sont pas forcément désorbées dans le même état. Il est même très vraisemblable qu'il y a catalyse hétérogène. Ce phénomène serait fondamental à étudier si l'on voulait se rendre compte de la réelle chimie du four à coke dans le but d'étudier les sous-produits et comment influencer sur leur composition.

FIGURE 53



- Chapitre onzième -

---oO---

- Les problèmes des mélanges -

---oO---

o - Avec le poussier de coke

o)- Introduction:

Jusqu'ici nous avons augmenté pour chaque température la fonction de distribution $u(\theta)$ nous nous proposons de la diminuer. Il est de tradition chez les charbonniers que l'on ajoute du poussier de coke aux mélanges trop riches en bitumes. C'est cette idée que nous allons exploiter: le poussier de coke joue le rôle d'absorbant de la phase liquide $u(\theta)$. Il convient d'ajouter une hypothèse de travail qui est de considérer le poussier comme à part, c'est à dire qu'il n'intervient pas dans les calculs de gonflement ou de plasticité. Ce qui est logique car aussi fins-ent broyés soient-ils les grains de poussier sont d'un ordre de grandeur différents de celui des micelles même décomposées et ressoudées. On déterminera donc gonflement et plasticité en fonction des valeurs $u(\theta)$ et $v(\theta)$ modifiées par l'action du poussier puis on affectera g et α du pourcentage.

o)- Invariance de $v(\theta)$:

Il n'est pas à priori évident que la désomposition des micelles n'est pas une fonction de la teneur en poussier. Pour éclaircir la question il faut faire la série d'expériences suivantes: courbe thermopondérale d'un charbon, puis avec des teneurs variables x en poussier; les pertes en masse à chaque température sont divisées par $1-x$ pour se ramener au charbon sans poussier, pour trouver les valeurs reportées à titre d'exemple au tableau XVII (tenir compte des matières volatiles du poussier déterminées par un essai préalable à la thermobalance à chaque température). Aux erreurs expérimentales près les pertes ramenées à 100% de charbon sont indépendantes du poussier de coke ajouté.

Dix-huitième résultat expérimental:

Les pertes de masse, donc la destruction des micelles, du charbon et du poussier sont additives à chaque température.

Ceci est confirmé par la constance de la température au point d'inflexion; comme θ_m est le seul paramètre (et P qui, tenant de la destruction des chaînes, est invariable par définition dans ce cas) dont dépend l'expression de $v(\theta)$, la fraction ramenée à 100%, de micelles décomposées est invariable, d'où la même vitesse maximum (exprimée en %/d° dans le tableau) et la même perte au point d'inflexion.

TABLEAU XVII

Pertes en masse (exprimées en pourcentage) selon la température
du Freyning-Merlebach I5/35 et de ses mélanges avec le poussier

T	pous.	F.M.	5% P		10% P		20% P		30% P	
350°C	0,30	0,49	0,47	0,47	0,59	0,62	0,49	0,57	0,47	0,54
390	0,45	1,97	1,17	1,21	1,20	1,28	1,15	1,32	0,96	1,17
400	0,45	1,64	1,57	1,63	1,59	1,71	1,39	1,62	1,29	1,64
410	0,46	2,30	2,13	2,22	2,23	2,42	1,89	2,25	1,80	2,37
420	0,48	3,45	3,17	3,32	3,29	3,60	2,93	3,54	2,64	3,57
430	0,50	5,30	4,92	5,15	4,92	5,42	4,21	5,15	3,79	5,20
440	0,52	7,91	7,28	7,64	7,25	8,00	6,32	7,78	5,59	7,75
450	0,54	10,68	10,16	10,7	9,96	11,0	8,70	10,9	7,72	10,8
460	0,55	13,93	13,10	13,8	12,95	14,3	11,23	13,9	9,83	13,8
470	0,56	16,52	15,43	16,2	15,20	16,8	13,10	16,3	11,53	16,2
480	0,58	18,78	17,22	18,2	16,77	18,6	14,58	18,1	12,89	18,2
490	0,62	19,87	18,52	19,5	17,83	19,7	15,60	19,4	13,72	19,3
500	0,65	20,52	19,47	20,5	18,68	20,7	16,32	20,2	14,33	20,2
550	0,85	23,82	22,50	23,7	21,40	23,6	19,00	23,5	16,63	23,4
600	0,92	26,24	24,73	26,0	23,56	26,1	20,83	27,1	18,28	25,7
700	1,94	31,55	29,92	31,4	28,42	31,3	25,42	31,6	22,42	31,2
Temp. Vit. maximum			447°C	449	450		447		446	
perte à cette T.			10,17	9,96 10,4	9,96 11,0		8,00 9,86		6,95 9,82	
vit. max.			0,32	0,30 0,32	0,28 0,31		0,24 0,30		0,21 0,30	

Dans les colonnes relatives aux additions de poussier:
à gauche: pertes du mélange
à droite: ramenées à 100% de charbon

3°)- Cas de la zone de plasticité:

Nous désignerons par $x < 1$ la fraction en masse de poussier incorporé au charbon. Si à une certaine température θ nous avons la fraction $u(\theta)$ fondue, pour la même masse de mélange nous aurons la fraction $(1-x)u(\theta)$ fondue. Nous désignerons par $P_K < 1$ le coefficient d'adoption des micelles liquides par le poussier, c'est à dire qu'il passe dans le poussier la fraction:

$$(1-x)(xP_K)u(\theta)$$

et il restera dans le milieu réactionnel:

$$(1-x)(1-xP_K)u(\theta)$$

Quarante-cinquième énoncé:

Soit un charbon ayant la fonction u de micelles fondues mélangé à $100x\%$ de poussier de coke de coefficient d'adsorption

P_K , on peut le remplacer par un charbon ayant:

$$(1-x)(1-xP_K)u(\theta)$$

comme fonction de distribution de micelles fondues.

Désignons par β_K et $\mathcal{D}_K$ les paramètres de plasticité de ce charbon équivalent; $u(0)$ est un cas particulier du 45° énoncé:

$$(105) \quad 1 - \beta_K = (1-x)(1-xP_K)(1-\beta)$$

Puisque θ_m est constant (conséquence du 18° résultat expérimental il peut de même pour la valeur de $u(\theta_m)$ (57) (page 153):

$$-\frac{5}{2}(\mathcal{D}_K-1) + \frac{5}{4}(1+3p\theta_m)(\mathcal{D}_K-1)^2 = (1-x)/(1-xP_K) \left[-\frac{5}{2}(\mathcal{D}-1) + \frac{5}{4}(1+3p\theta_m)(\mathcal{D}-1)^2 \right]$$

Utilisons (105) combiné à (56 bis) (page 152):

$$(p\theta_m+5) \frac{\mathcal{D}_K-1}{2} - \frac{5}{4}(1+3p\theta_m)(\mathcal{D}_K-1)^2 = (1-x)/(1-xP_K) \left[(p\theta_m+5) \frac{\mathcal{D}-1}{2} - \frac{5}{4}(1+3p\theta_m)(\mathcal{D}-1)^2 \right]$$

faisons la différence membre à membre:

$$(106) \quad \mathcal{D}_K - 1 = (1-x)(1-xP_K)(\mathcal{D}-1)$$

Reportons-nous à la formule (20) (page III) qui donne la valeur de la constante du plastomètre: elle est proportionnelle à un couple et à L^{-4} , donc du point de vue dimensionnel est homogène à $F.L^{-2}$. Comme les masses sont proportionnelles à des volumes, d'après ce qui a été dit plus haut, il convient de remplacer la constante du plastomètre par sa valeur divisée par $1-x$. Repassons au bas de la page 121 où il fut posé:

$$Q = \frac{20\varphi}{K}$$

Dès lors ici il faut multiplier Q par $1-x$, et (revoir page 288) nous arrivons à la formule donnant le début de la zone de plasticité:

$$\theta_d = \left[(1-x) \frac{p}{\varepsilon^2} \right]^{\frac{1}{\lambda+1}} \frac{e^{p\theta_2}}{p} \cdot \frac{1}{[(1-x)(1-xP_K)(1-\beta)]^{\frac{1}{\lambda+1}}} \cdot \frac{1}{[1 - (1-x)(1-xP_K)(1-\beta)]^{\frac{1}{\lambda+1}}}$$

$$(IO7) \quad \theta_d = \left(\frac{p}{\varepsilon^2} \right)^{\frac{1}{\lambda+1}} \frac{e^{p\theta_2}}{p(1-\beta)^{0,714}} \cdot \frac{1}{(1-x)^{0,143} (1-xP_K)^{0,714} [1 - (1-x)(1-xP_K)(1-\beta)]^{0,286}}$$

Si le dénominateur pouvait s'annuler dans ce cas θ_d deviendrait infini, x et P_K étant par nature inférieurs à l'unité ceci ne pourrait se produire que pour:

$$1 - [1 - x(1+P_K) + x^2 P_K] (1-\beta) = 0$$

ou encore pour:

$$(IO8) \quad P_K = \frac{1 + (x-1)(1-\beta)}{x(x-1)(1-\beta)}$$

Pour les gras et les flambants gras ou $\beta < 1$ le deuxième membre diminue indéfiniment pour x tendant vers zéro par valeurs positives et vers $+1$ par valeurs inférieures, il est nul pour :

$$x-1 = \frac{1}{\beta-1}$$

donc pour $x > 1$

Il s'en suit que le deuxième membre est toujours négatif et (IO8) ne sera jamais vérifié.

Mettons (IO7) sous la forme:

$$(IO9) \quad \theta_{d_K} = \left[\left(\frac{p}{\varepsilon^2} \right)^{\frac{1}{\lambda+1}} \frac{e^{p\theta_2}}{p(1-\beta)^{0,714}} \right] \left[\frac{\beta^{0,286} [1 - (1-x)(1-xP_K)(1-\beta)]^{-0,286}}{(1-x)^{0,143} (1-xP_K)^{0,714}} \right]$$

où le premier crochet représente θ_d pour le charbon pur, le deuxième facteur permettant de passer de cette valeur à θ_{d_K} relatif au mélange avec le poussier, le tableau XVIII en donne les valeurs pour diverses additions de poussier suivant le P_K relatif à celui-ci et le paramètre de plasticité β du charbon (pour les charbons lorrains β est inférieur à 0,7 et borné inférieurement par 0,29 - puisque $\mu < 0,71$ (26) page 120-).

Il y est notable que l'action du poussier dépend essentiellement du paramètre de plasticité β et que dans certaines conditions la température du début de la zone de plasticité est abaissée.

Nous avons vu (voir appendice V page 156) que dans tous les cas il fallait concevoir $\theta_d < \theta_e$, autrement dit pour une valeur donnée du coefficient on arrivera à obliquer le gonflement, par exemple avec le Wendel III:

tableau VI page 180 $B = 0,49$

III 178 $\theta_2 = 134$

VII 181 $\theta_d = 425 - 294 = 131$

$$\frac{\theta_2}{\theta_d} = 1,02$$

Il faudra donc de l'ordre de 35 à 45% de poussier $P_k = 0,2$

quarante-sixième énoncé:

L'addition de poussier élève en général la température de début de plasticité. Cette élévation dépend uniquement du paramètre de plasticité B :

Pour B de l'ordre de 0,3 ou dessous de 25% il y a abaissement
 0,5 10% θ_d reste constant
 0,7 4% θ_d " "

TABIEAU XVIII

Valeurs du facteur

$$B^{0,286} \frac{[1 - (1-x)(1-xP_k)(1-B)]^{0,286}}{(1-x)^{0,143} (1-xP_k)^{0,714}}$$

B	P_k	x									
		0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	
0,3	0,2	0,98	0,97	0,97	0,96	0,96	0,93	0,94	1,06	1,15	
	0,4	0,98	0,98	0,97	0,97	0,96	0,98	1,05	1,15	1,37	
	0,6	0,98	0,98	0,97	0,98	0,98	0,98	1,11	1,34	1,71	
	0,8	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	1,01	1,51	1,69	2,45	
0,5	0,2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,05	1,18	1,33	
	0,4	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	1,04	1,13	1,32	1,58	
	0,6	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	1,07	1,23	1,55	2,00	
	0,8	1,00	1,01	1,02	1,02	1,03	1,11	1,36	1,95	2,82	
0,7	0,2	1,00	1,01	1,01	1,01	1,01	1,04	1,12	1,28	1,46	
	0,4	1,00	1,01	1,02	1,02	1,03	1,08	1,21	1,44	1,73	
	0,6	1,00	1,01	1,02	1,04	1,04	1,14	1,33	1,70	2,20	
	0,8	1,01	1,02	1,03	1,04	1,06	1,17	1,47	2,14	3,13	

Puisqu'il faut multiplier $\mathcal{P}$ par $1-x$, sur la figure 16 (page 122) la courbe exponentielle se déplace vers les ordonnées moins positives parallèlement à elle-même, l'autre courbe θ_m constant reste fixe, ils'en suit que:

quarante-septième énoncé:

L'addition de poussier de coke abaisse la température à la fin de zone de plasticité.

°)- Cas du gonflement:

Nous sommes maintenant habitués aux formules du 22° énoncé (page 150)

$$g(\theta_m) = \frac{h(\theta_m)}{2P} = \frac{k}{2P} [v(\theta_m) - v(\theta_d)]$$

Soit l'indice k pour les mêmes grandeurs avec la fraction de poussier, comme v est additif (18° résultat expérimental page 272)/

$$g_k(\theta_m) = \frac{k}{2P} (1-x) [v(\theta_m) - v(\theta_{dk})]$$

$$\frac{g_k(\theta_m)}{1-x} - g(\theta_m) = \frac{k}{2P} [v(\theta_d) - v(\theta_{dk})]$$

$$(110) \quad g_k(\theta_m) = (1-x) \left\{ g(\theta_m) + \frac{k}{2P} [v(\theta_d) - v(\theta_{dk})] \right\}$$

Il serait fastidieux de discuter cette formule avec les valeurs littérales, cependant il est concevable que suivant les diverses valeurs possibles de $\mathcal{B}$, c'est à dire suivant les variations de θ_{dk} de la différence $v(\theta_d) - v(\theta_{dk})$ qui varie exponentiellement, il existe trois types de courbes de gonflement maximum en fonction de la quantité et de la qualité P_k de poussier ajouté

quarante-huitième énoncé:

L'addition de poussier modifie la valeur du gonflement suivant trois manières différentes selon la valeur du paramètre plasticité $\mathcal{B}$:

a)- pour $\mathcal{B}$ de l'ordre de 0,3 il peut y avoir une légère augmentation pour des additions inférieures à 10%;

b)- pour $\mathcal{B}$ de l'ordre de 0,5 il y a décroissance linéaire en fonction du poussier jusque 10%;

c)- pour $\mathcal{B}$ de l'ordre de 0,7 la décroissance est beaucoup plus rapide.

5°)- Etude expérimentale, propriétés de P_K :

Pour mettre en évidence le précédent énoncé les mesures suivantes ont été réalisées: sur trois charbons choisis d'après le tableau VI (page 180) pour être des trois types on a mesuré le gonflement en fonction des additions de poussier.

Comme les échantillons risquaient d'être oxydés on en a pris d'autres de même provenance sur lesquels furent déterminées les caractéristiques:

	β	θ_d	θ_z
Wendel III 0/6	0,51	139	144
Freyning-Merlebach 6/10	0,32	122	136
Saint-Charles 0/6	0,75	79	100

Le tableau XIX donne le résultat des mesures des gonflements purs selon les additions de poussier, sur le graphique 80 on verra les allures des courbes expérimentales.

N.B. La contraction pure est déterminée sur le charbon sans addition de poussier, pour les autres déterminations il suffit de la multiplier par $1-x$ puisque ξ est indépendant du mode de la fusion passagère- ce qui dispense de la construction et fait gagner du temps.

Le graphique 80 montre clairement que le flambant gras de Merlebach "supporte" mieux le poussier que le gras B Saint-Charles. On y retrouve les trois manières différentes du 48° énoncé.

Profitons de ces résultats pour déterminer le P_K du poussier de coke utilisé dans ces essais. Lorsque x est tel qu'il n'y a plus de gonflement, la formule (109) a la forme en $\theta_d = \theta_z$

$$(III) \quad \frac{\theta_z}{\theta_d} = \frac{\beta^{0,286} [1 - (1-x)(1-xP_K)(1-\beta)]^{-0,286}}{(1-x)^{0,143} (1-xP_K)^{0,714}}$$

où toutes les grandeurs sont connues sauf P_K qui peut en principe être ainsi déterminé:

Le graphique 80 donne pour x les valeurs:

Wendel III 0/6	0,375
Freyning-Merlebach 6/10	0,350
Saint-Charles 0/6	0,140

TABLEAU XIX

GONFLEMENT SELON LES ADDITIONS DE POUSSIER

poussier %	gonflement pur %		
	WendelIII	Freym. Merl.	St Charles
0	125,0	37,5	49,0
2	122,2	39,1	45,2
4	115,2	41,1	42,0
5	115,0	40,1	39,0
7,5	107,1	43,8	33,8
10	102,0	45,2	20,2
11	100,1	45,0	18,9
12,5	97,4	40,0	6,3
15	89,5	31,6	0
17,5	75,0	32,5	
20	49,0	26,1	
22,5	37,5	25,0	
25	29,1	22,0	
27,5	20,1	15,0	
30	15,5	10,1	
32,5	10,5	7,0	
35	5,9	0	
37,5	0		

La relation (III) prend avec ces valeurs numériques la forme logarithmique:

$$\text{WendelIII} \quad 0,070 + 0,714 \log (1 - 0,375 P_K) + 0,286 \log (0,694 + 0,115 P_K)$$

$$\text{Fr. Merl.} \quad 0,161 + 0,714 \log (1 - 0,35 P_K) + 0,286 \log (0,558 + 0,154 P_K)$$

$$\text{St Charles} \quad 0,130 + 0,714 \log (1 - 0,14 P_K) + 0,286 \log (0,355 + 0,090 P_K)$$

En calculant ces expressions pour trois valeurs de P_K :

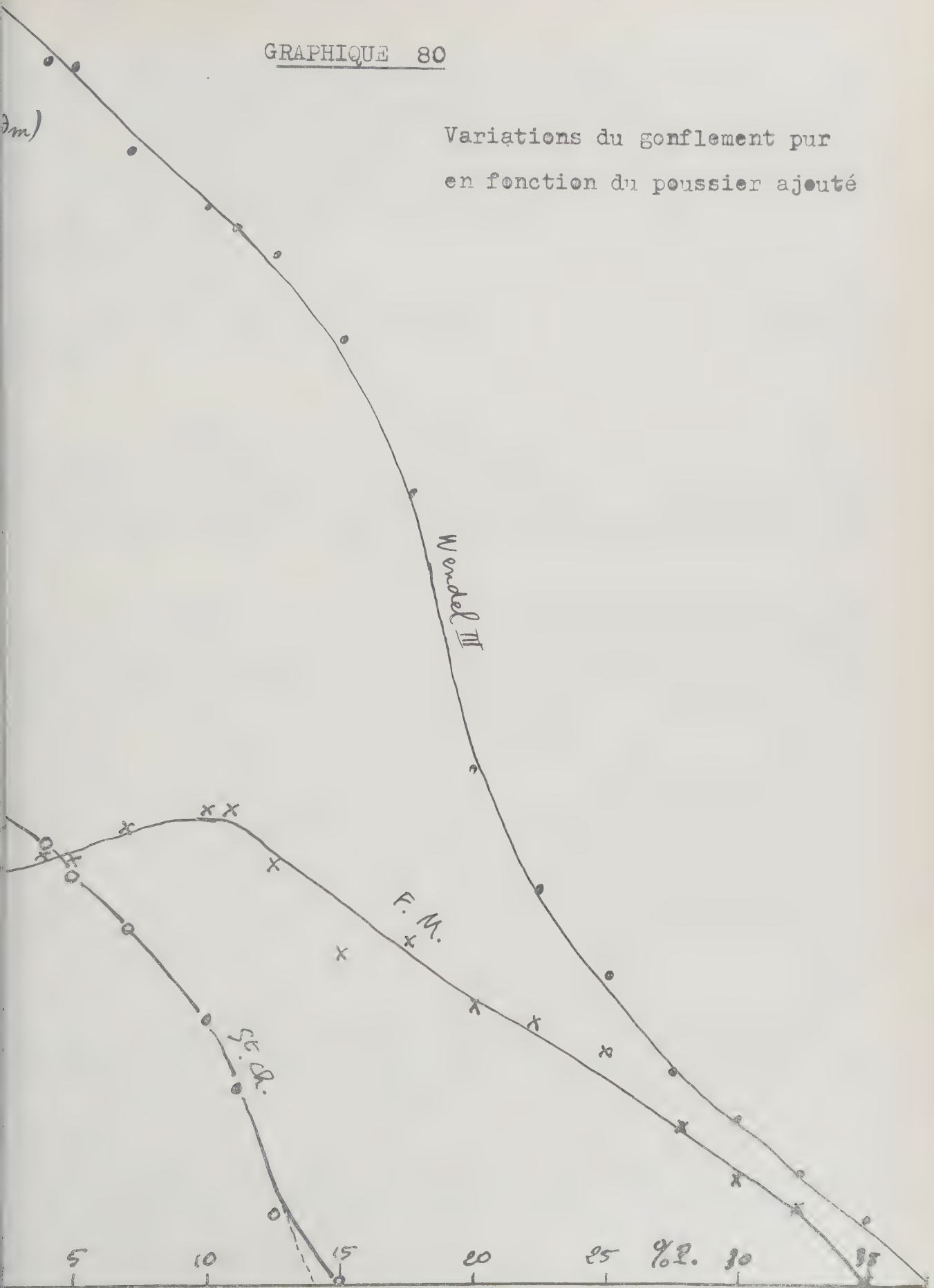
P_K	0,1	0,2	0,3
WendelIII	+0,015	+0,006	-0,006
Fr. Merl.	-0,011	+0,123	+0,126
St Charles	+0,001	0	-0,002

On en déduit - quoique ce soit le même poussier qui a servi aux diverses séries - des valeurs de P_K distinctes pour chaque charbon: WendelIII : 0,25; Fr;Merl. : 0,11; StCharles : 0,2

GRAPHIQUE 80

dm)

Variations du gonflement pur
en fonction du poussier ajouté



Il est passionnant de noter que pour ces trois charbons le coefficient P_K varie inversement à ε qui a été déterminé respectivement égal à: 0,082; 0,096; 0,130. Nous n'avons eu le temps de faire que ces trois séries, cependant le résultat est logique: plus les micelles même liquides sont grosses plus elles ont difficile de pénétrer dans les pores du poussier (relation bien connue entre le coefficient de viscosité et la masse moléculaire); nous pouvons donc nous permettre d'énoncer:

quatorzième loi:

Le coefficient d'adsorption d'un poussier donné dépend du charbon auquel il est mélangé; il croît quand on passe d'un charbon à un autre ayant des micelles statistiquement moins grosses.

Cette loi a une conséquence directe que l'on peut mettre sous la forme: pour un mélange ternaire: gras A + flam-
mant gras + poussier, le poussier de coke jouera surtout sur les micelles les plus petites, c'est à dire celles provenant du gras, il faut donc ajuster le poussier selon les variations du pourcentage en gras du mélange sans avoir à se soucier du flam-
mant.

Il est bien connu des cokiers que le poussier de coke a une influence d'autant plus intéressante que sa granulométrie est fine. On peut ici le vérifier. Le poussier de coke utilisé a été tamisé et séparé en quatre fractions, d'où les résultats expérimentaux avec le Saint-Charles 0/6 utilisé dans les essais précédents.

Mélanges à 5% de poussier de coke

Charbon pur	49,0%
Sans séparation granulométrique.	39,0
Avec la fraction inf. 0,2 mm....	45,0
" " " 0,2 / 0,5mm....	42,7
" " " 0,5 / Imm.....	39,1
" " " 1 / 2mm.....	31,4

Reportons-nous à la formule (110), pour α fixe si $g_K(\theta_m)$ décroît, c'est que $v(\theta_K)$ croît, donc εd_K , c'est à dire une augmentation du facteur de la formule (109), ce facteur décroît (tableau XVIII) à α et β fixes pour P_K croissant

quinzième loi:

Le coefficient d'adsorption d'un poussier donné pour les granulométries inférieures à Imm décroît avec la finesse du poussier.

Le tableau XVIII nous montre que pour maintenir -voir même accroître- le gonflement il faut P_k assez faible, c'est bien confirmer les connaissances empiriques.

En conclusion seuls supportent le poussier de coke et voient croître leur gonflement pour des teneurs de l'ordre de 8 à 10% les charbons ayant un paramètre de plasticité B de l'ordre de 0,3 à 0,4 ; et alors on a intérêt à prendre un poussier ayant un P_k aussi faible que possible (de l'ordre de 0,2) ce qui peut être obtenu par un broyage suffisamment poussé. Comme nous avons remarqué (haut de la page 185) que B variait dans les diverses classes de charbon, il s'en suit que pour certains charbons d'une même classe le comportement en présence de poussier pourra être différent, il faudra calculer le paramètre de plasticité pour le prévoir.

B. - AVEC DU BRAI

1°)- Introduction:

Une autre technique de la carbonisation industrielle est d'introduire du brai dans les mélanges destinés aux fours à coke. Il a déjà été signalé par ceux qui se sont occupés scientifiquement de la question (53 et 54) que le brai pour des teneurs inférieures à 10% (environ selon les charbons et les brais) la vitesse de rotation maximum au plastomètre n'augmentait que légèrement, puis rapidement au delà très rapidement la rotation prenait une allure telle que toute mesure s'avérait impossible. A titre d'exemple on verra dans le tableau suivant les résultats relatifs aux trois charbons utilisés pour l'étude des additions de poussier.

TABLEAU XX

VITESSES DE ROTATION MAXIMUM DE MELANGES AVEC LE BRAI, TEMPERATURES DE DEBUT ET DE FIN

brai	Wendel III			Merlebach			Ste Fontaine		
	t_d	t_f	α_{om}	t_d	t_f	α_{om}	t_d	t_f	α_{om}
0%	429	480	18.200	425	455	450	416	467	10.300
I	429	482	19.120	424	456	432	404	464	11.500
2	419	483	20.680	424	458	461	400	469	12.700
3	416	484	22.840	413	460	534	404	469	14.400
4	415	485	22.820	410	460	580	410	470	14.500
5	413	490	29.900?	407	463	884	397	472	16.000
6	392		+	407	463	874	397	472	18.000
7				406	464	1.080	399	478	22.000
8				403	463	1.080	390		+
9				403	464	16.500			
10				402	467	22.800			
II				397		+			

(les + indiquent les vitesses de rotation échappant à la mesure)

Nous ne pouvons pas utiliser, comme dans le cas du poussier de coke, l'hypothèse très simple qui consisterait à dire que si l'on ajoute y de brai l'on obtient un charbon tel que v devienne $(1-y)v$
 u devienne $(1-y)u + y$

En d'autres termes le brai n'est pas brutalement assimilable à un apport de bitumes au charbon en cours de fusion passagère, ne serait-ce d'ailleurs parcequ'il y a destruction du brai, qu'il faut ajouter à celle du charbon et ce n'était pas le cas avec le poussier. Nous allons introduire une interprétation dont le développement permettra de retrouver les résultats expérimentaux: le brai n'agit pas seulement comme "bitumes" mais encore comme solvant des micelles libres et non encore décomposées. Donc maintenant nous n'agissons plus seulement sur les fonctions u et v - et par voie indirecte sur w - mais encore directement sur w lui-même.

Nous poserons alors que si une fraction y de brai est ajoutée au charbon, il reste $(1-y)w$ micelles inertes dans l'ensemble du mélange, dont $(1-y)\eta wy$ sont dissoutes dans le brai, η étant une constante analogue à P_k dans le problème précédent. Le problème des mélanges avec le brai apparaît vite plus complexe que celui du mélange avec le poussier, en effet ici le brai se décompose avec l'élévation de la température, y est une fonction de θ . Nous allons montrer que l'on peut résoudre le problème en se servant d'un charbon équivalent.

2°)- Le charbon équivalent:

Si l'on reporte (tableau XXI) les pertes de masse en fonction de la température d'un charbon pur, du brai, de mélanges à divers taux de brai, on s'aperçoit qu'il y a additivité:

Dix-neuvième résultat expérimental:

Pour un mélange de charbon et de brai, les courbes thermopondérales sont additives.

Une observation très importante doit être faite: la courbe thermopondérale du brai est semblable à celle d'un charbon, il s'en suit qu'il est possible d'en déduire l'équation comme celle d'un charbon. Pour le brai utilisé nous pouvons mesurer sur la courbe:

$$T_i = 240^\circ\text{C} = 513^\circ\text{K}$$

$$\theta_m = 462 - 240 = 222$$

$$v = 0,00290$$

$$(Mv)_I = 0,311 \quad (Mv)_\infty = 0,512 = N_f \text{ (puisque pas de chaînes)}$$

d'où l'on calcule:

$$0,00580$$

$$P = \frac{0,00580}{0,201} = 0,0288$$

ce qui permet d'écrire:

$$v_\theta(\theta) = 1 - e^{-0,0144\theta} + 0,000104 e^{-0,0144\theta} [222\theta - 2\theta^2 + \frac{\theta^3}{222}]$$

TABEAU XXI

PERTES DE POIDS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CHARBONS ET
DE LEURS MÉLANGES AVEC DU BRAI

°C	brai	Fr:mer.	5%		10%	
300	1,54	0	0,13	0,07	0,17	0,15
350	5,58	0,49	0,73	0,75	0,98	1,01
390	12,00	1,17	1,92	1,71	2,45	2,25
400	14,10	1,54	2,34	2,27	2,99	2,89
410	16,50	2,30	3,20	3,01	3,86	3,72
420	19,04	3,46	4,55	4,19	5,27	5,45
430	21,82	5,30	6,44	6,11	7,24	6,95
440	24,50	7,91	9,00	8,74	9,62	9,57
450	27,32	10,68	12,16	11,6	12,90	12,4
460	30,32	13,93	15,15	14,7	15,87	15,6
470	33,17	16,52	17,60	17,4	18,10	18,2
480	36,00	18,78	19,58	19,6	20,08	20,5
490	38,80	19,87	20,68	20,8	21,53	21,8
500	41,20	20,52	21,58	21,5	22,40	22,5
550	48,50	23,82	25,02	25,0	26,23	26,3
600	49,20	26,24	27,38	27,0	28,30	28,5
1000	51,20	31,55	32,40	32,5	33,18	33,8

Ronde1	5%		10%		50%	
0,19	0,37	0,25	0,40	0,32	1,04	0,87
0,58	1,15	0,94	1,13	1,09	3,07	3,13
1,26	1,83	1,80	2,44	2,33	6,74	6,63
1,50	2,19	2,13	2,96	2,76	7,93	7,82
1,87	2,64	2,61	3,51	3,33	9,66	9,19
2,44	3,34	3,27	4,15	4,09	11,35	10,7
3,41	3,46	4,33	5,31	5,25	13,27	12,6
5,02	6,19	5,99	7,10	6,97	15,18	14,8
7,26	8,47	8,27	9,48	9,26	17,36	17,3
10,17	11,11	11,2	12,08	12,2	20,65	20,3
12,74	13,60	13,8	14,58	14,8	23,20	23,0
14,87	15,62	15,9	16,78	17,0	25,30	25,4
16,50	17,53	17,6	18,40	18,7	27,35	27,7
17,60	18,35	18,8	19,50	19,9	28,80	29,4
20,92	21,74	22,3	23,16	23,7	34,00	34,7
23,20	23,93	24,5	25,50	25,8	35,60	36,2
28,34	29,10	29,5	30,20	30,5	39,32	39,8

Dans les colonnes des résultats relatifs aux mélanges:
à gauche : valeurs expérimentales
à droite : valeurs déduites par addition.

$$v_B(\theta) = 1 - e^{-0,0144\theta} \left[1 - 0,0231\theta + 0,000208\theta^2 - 4,7 \cdot 10^{-7}\theta^3 \right]$$

Pour faire l'addition avec la fonction analogue pour le charbon, il convient de faire la remarque que les origines des θ sont en général distinctes. Nous remplacerons le mélange par un charbon équivalent dont:

a)- la fonction de distribution des micelles détruites sera:

$$I4) \quad v_E(\theta) = (1-y_0)v(\theta) + y_0 v_B(\theta + \theta_0)$$

θ_0 désigne l'écart des températures du début du départ des matières volatiles pour le brai et le charbon, y a la valeur constante y_0 s'il avait avant le début des phénomènes de la fusion passagère.

b)- la fonction de distribution des micelles inertes sera $w_E(\theta)$ que l'on peut déterminer par le raisonnement suivant: toute micelle venant du brai est à une température donnée ou fondue ou décomposée, dans le mélange nous avons donc $(1-y_0)w(\theta)$ micelles qui sont encore inertes ou qui sont "dissoutes" dans le brai, or les dernières sont au nombre de $(1-y_0)\gamma y(\theta)w(\theta)$ d'après la définition précédemment donnée pour γ , par différence nous arrivons à:

$$w_E(\theta) = (1-y_0)[1 - \gamma y(\theta)] w(\theta)$$

$y(\theta)$ n'est autre que le nombre de micelles du brai encore liquides est à dire aussi:

$$y(\theta) = [1 - v_B(\theta + \theta_0)] y_0$$

$$I5) \quad w_E(\theta) = (1-y_0) \left\{ 1 - \gamma [1 - y_0 v_B(\theta + \theta_0)] \right\} w(\theta)$$

c)- la fonction de distribution des micelles à l'état liquide (c'est à dire fondues ou dissoutes) s'obtenant comme complément à l'unité des deux précédentes:

$$u_E(\theta) = 1 - v_E(\theta) - w_E(\theta)$$

et l'on peut mettre sous la forme: (en se servant de (II4) et I5) et de $u = 1 - v - w$)

$$I6) \quad u_E(\theta) = (1-y_0)u(\theta) + y_0 [1 - v_B(\theta + \theta_0)] \left\{ 1 + (1-y_0)\gamma [1 - v_B(\theta + \theta_0)] w(\theta) \right\}$$

aurait pu l'écrire directement comme somme des micelles fondues (du charbon et du brai) et des micelles inertes dissoutes.

d)- Variations de la température du point triple:

La dérivée seconde de v_E est nulle dans le cas où:

$$\frac{v''}{v_B''} = \frac{y_0}{y_0 - 1}$$

De façon générale:

$$\theta) = -\frac{p^2}{4} e^{-\frac{p\theta}{2}} \left[\left(3 + \frac{p}{2} \theta_m \right) - \left(2p + \frac{p^2}{8} \theta_m + \frac{3}{\theta_m} \right) \theta + \left(\frac{p^2}{4} + \frac{3p}{2\theta_m} \right) \theta^2 - \frac{p^2}{8} \frac{\theta^3}{\theta_m} \right]$$

il faut s'attendre à ce que θ_{mE} soit voisin de θ_m , posons:

$$\theta = \theta_m + \tau$$

limitant au second ordre:

$$v''(\theta) \sim \frac{p^2}{4} e^{-\frac{p\theta_m}{2}} \left[\left(p - \frac{3}{\theta_m} \right) \tau + \left(\frac{3p}{\theta_m} - \frac{5p^2}{8} \right) \tau^2 \right]$$

avons en affectant les dérivées secondes de leur coefficient effectif:

$$e^{-\frac{p\theta_m}{2}} \left[\left(p - \frac{3}{\theta_m} \right) + \left(\frac{3p}{\theta_m} - \frac{5p^2}{8} \right) \tau \right] = (1-y_0) \frac{p^2}{4} e^{-\frac{p(\theta_m+\theta_0)}{2}} \left[\left(p - \frac{3}{\theta_m+\theta_0} \right) + \left(\frac{3p}{\theta_m+\theta_0} - \frac{5p^2}{8} \right) \tau \right]$$

s'être débarrassé de la solution $\tau=0$, il s'ensuit qu'au point flexion de v_E avec les valeurs numériques trouvées pour le (page 284)

$$\tau = \frac{(1-y_0) \frac{p^2}{4} e^{-\frac{p(\theta_m+\theta_0)}{2}} \left(p - \frac{3}{\theta_m+\theta_0} \right) - 1,30 \cdot 10^{-7} y_0}{-2,76 \cdot 10^{-9} y_0 - (1-y_0) \frac{p^2}{4} e^{-\frac{p(\theta_m+\theta_0)}{2}} \left(\frac{3p}{2(\theta_m+\theta_0)} - \frac{5p^2}{8} \right)}$$

est une fonction homographique de y_0

En se reportant au tableau II (page 177) choisissons les

urs:

	p	θ_m	θ_0
St Charles	0,030	144	98
Fl;Pte Ros.	0,029	100	100
Freyming	0,024	140	80
Ste F. P. 6	0,030	120	90
Flamb. secs	0,017	90	80
Wendel III	0,035	161	54

ous pouvons écrire (II7) avec les valeurs numériques (pour $\tau=0$ on devrait trouver $\tau=0$, ceci est du à l'arrêt du développement limité, on retranchera cette valeur d'excès)

Saint-Charles

$$\tau = \frac{144 - 244y_0}{2,26 - 5,02y_0} - 50,1$$

Flambants de Pte Rosselle

$$\tau = \frac{165 - 295y_0}{3,68 - 6,44y_0} - 44,9$$

Freyming

$$\tau = \frac{103 - 233y_0}{2,02 - 4,78y_0} - 47,4$$

Ste Fontaine.Puits VI

$$\tau = \frac{156 - 286y_0}{3,29 - 6,05y_0} - 47,4$$

Flambants secs

$$\tau = \frac{17 - 147y_0}{0,53 - 3,29y_0} - 32,1$$

Wendel III

$$\tau = \frac{151 - 281y_0}{3,77 - 6,53y_0} - 40,0$$

Avec divers tenseurs en brai on a ainsi calculé les variations de τ :

TABLÉAU XXII

brai %	I	5	8	10	12	15	20
t Charles	0,6	0,7	1,0	1,1	1,1	1,2	1,5
l. Pte Ros.	-0,2	-0,3	-0,3	-0,5	-0,5	-0,5	-0,7
reyning	0,3	0,3	0,5	0,8	0,8	1,3	1,8
te F. P.6	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3
wendel III	-0,1	-0,2	-0,3	-0,5	-0,9	-1,0	-1,3

Il est très net que les variations sont très faibles:

Deuxième loi:

Pour les charbons lorrains le brai ajouté jusqu'à 20% ne modifie pratiquement pas la température du point triple de la fusion passagère.

Les divers essais à la thermobalance nous ont effectivement montré que les variations de θ_m selon le brai ajouté étaient inférieures ou égales à l'erreur expérimental possible (de l'ordre de 2°)

3) - Relation entre p_F et y_0 :

On peut chercher une telle relation en utilisant cette loi, en effet pour θ_m constant le point d'inflexion se déplace selon une droite parallèle aux ordonnées, or:

$$1 - v_F(\theta_m + \theta_0) = e^{-p_F \frac{\theta_m + \theta_0}{2}}$$

p_F est le coefficient relatif au charbon équivalent:

$$1 - v_F(\theta_m) = (1 - y_0) \left[\frac{(mv)_\infty - (mv)_I}{(mv)_\infty} \right] + y_0 \left[\frac{(mv)_\infty - (mv)_I}{(mv)_\infty} \right]_{\theta_{m,i}}$$

es crochets sont des constantes que l'on obtient directement sur la courbe thermopondérale. Voyons une application numérique, par exemple pour le Freyming:

$$\frac{(MV)_{\infty} - (MV)_I}{(MV)_{\infty}} = \frac{0,3155 - 0,1017}{0,3155} = 0,678$$

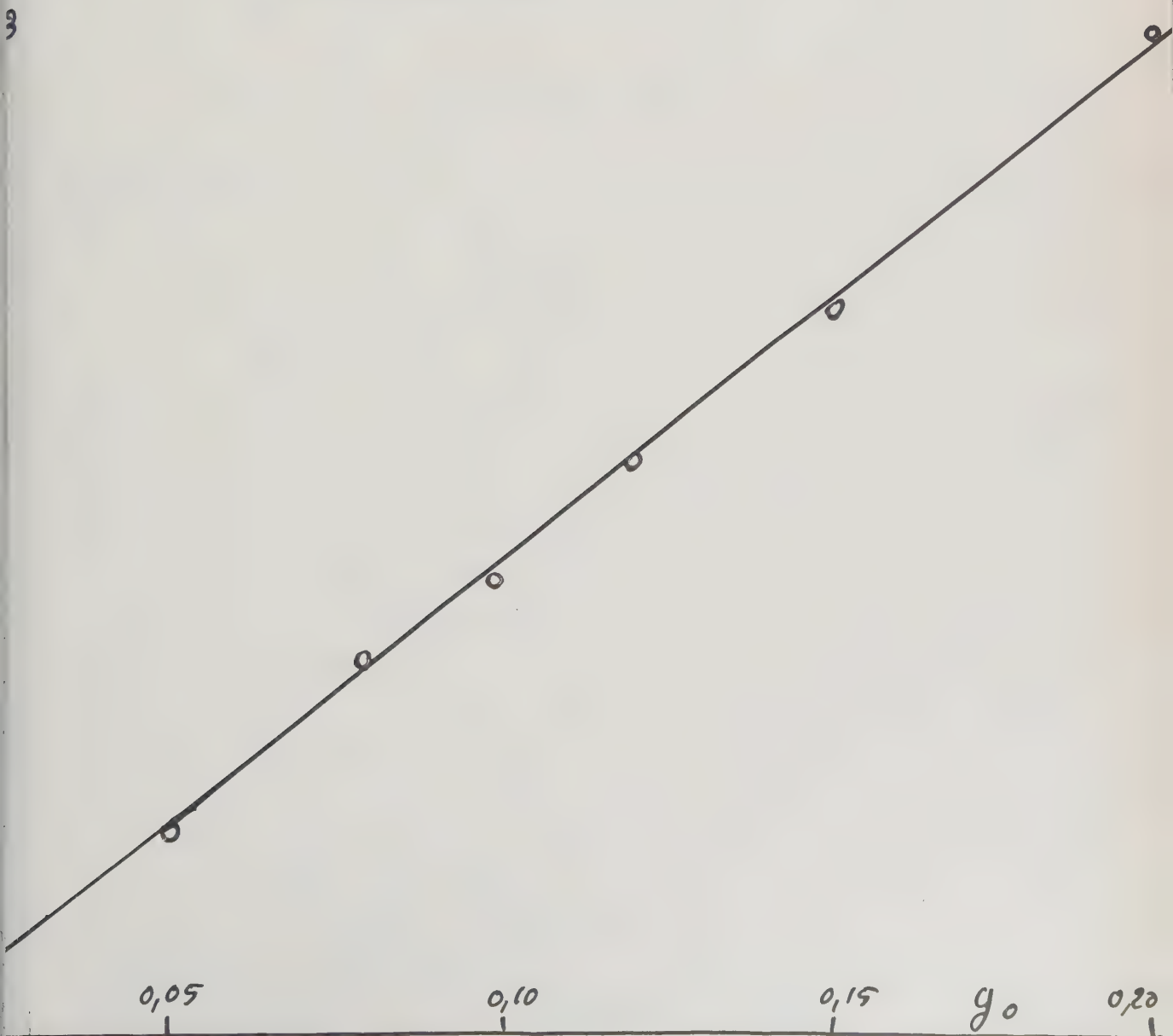
$$\theta_m + \theta_0 = 215$$

pour le brai:

$$\frac{(MV)_{\infty} - (MV)_I}{(MV)_{\infty}} = \frac{0,512 - 0,311}{0,512} = 0,392$$

es valeurs calculées sont reportées sur le graphique 8I

Graphique 8I



Il y est très net qu'il y a pratiquement linéarité, nous poserons donc pour les cas courants:

$$(II8) \quad p\varepsilon = (1-y_0) P_{ch.} + y_0 P_{Brai} = P_{ch.} + y_0 (P_{Brai} - P_{ch.})$$

La seizième loi a pour conséquence directe:

Dix-septième loi:

Pour les charbons lorrains il y a additivité des paramètres p relatifs au charbon et au brai.

5°)- La fin de la zone de plasticité:

Raisonnons comme à la page 288, la courbe représentant le deuxième membre de l'équivalence (28) (page 122) a un maximum qui admet comme équations paramétriques (p le paramètre):

$$\begin{cases} X_1 = \left(\frac{16}{5\lambda}\right)^{1/3} \theta_m^{1/3} p^{-2/3} \\ Y_1 = \frac{3}{20} \cdot \left(\frac{16}{5\lambda}\right)^{2/3} \theta_m^{2/3} p^{2/3} \end{cases}$$

ce qui correspond à l'hyperbole équilatère (H_1) de la figure 55:

$$(19) \quad X_1 Y_1 = \frac{0,32}{\lambda} \theta_m$$

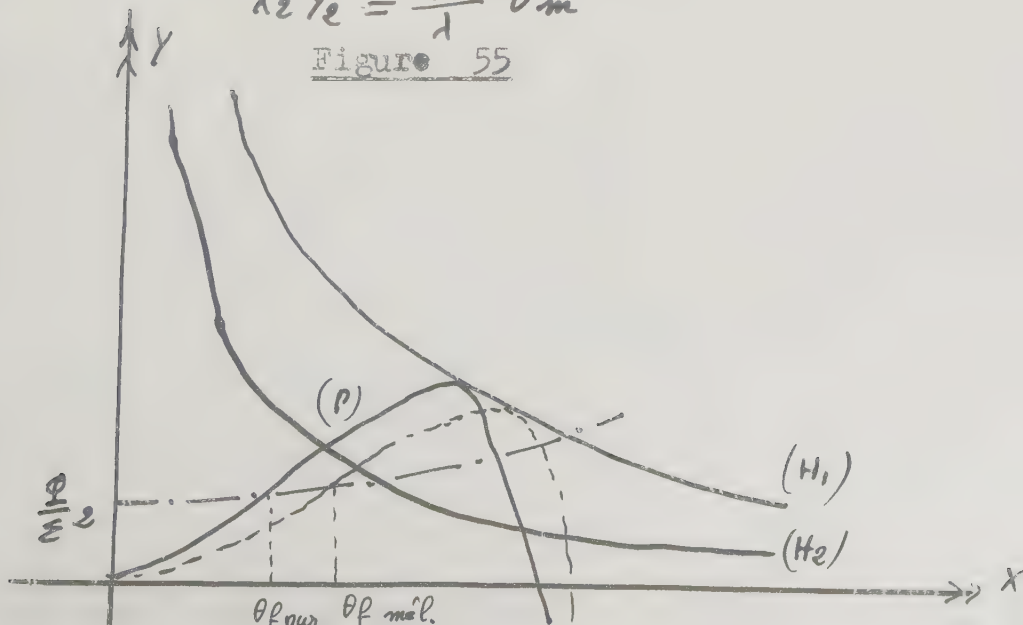
Le point d'inflexion est:

$$\begin{cases} X_2 = \left(\frac{4}{5} \frac{\theta_m}{\lambda}\right)^{1/3} p^{-2/3} \\ Y_2 = \frac{9}{40} \left(\frac{4\theta_m}{5\lambda}\right)^{2/3} p^{2/3} \end{cases}$$

qui est l'hyperbole équilatère (H_2)

$$X_2 Y_2 = \frac{0,18}{\lambda} \theta_m$$

Figure 55



Dès lors pour P décroissant la courbe (η) se déplace vers la droite: $\theta_{f \text{ mél}} > \theta_{f \text{ pur}}$

Parante-neuvième énoncé:

Soit un mélange de brai de paramètre P_B et de charbon de paramètre P_C ,
 si $P_B > P_C$, l'addition de brai abaisse la température de fin de plasticité,
 si $P_B < P_C$, l'addition de brai augmente la température de fin de plasticité.

L'intérêt de ce résultat est de pouvoir simplement à l'aide de la courbe de thermobalance juger de l'aptitude d'un brai à être mélangé à un charbon donné pour retarder le point de solidification, en corolaire il en découle que l'on a en général intérêt à prendre un brai dur. Si nous nous reportons au graphique 64 (page 188) les gras admettons un brai moins dur que les autres, par contre pour les flambants gras il conviendra de prendre un brai d'autant plus dur que leur aptitude à la cokéfaction est plus grande.

- Le gonflement et la plasticité:

Nous ne ferons pas la discussion complète, nous nous contenterons d'en indiquer la tendance.

Reportons-nous à la formule (II6) $\mu_e(\theta)$ est supérieur à $\mu(\theta)$ dans le cas où:

$$(1 - y_0) \eta w(\theta) > \frac{v_B (\theta + \theta_0)}{[1 - v_B (\theta + \theta_0)]^2}$$

Le second membre croît avec v_B , comme on a intérêt à augmenter $\mu(\theta)$ on tire les conclusions suivantes:

Quantième énoncé:

Pour augmenter la fluidité d'un charbon par mélange avec du brai:

- a) - ce sera d'autant plus aisé que ce charbon aura plus de micelles inertes;
- b) - le brai devra se décomposer à des températures de référence de l'ordre de 400°C ;
- c) - il existe un optimum pour la quantité de brai ajoutée qui doit être telle que:

$$(1 - y_0) \eta w(\theta) - \frac{v_B (\theta + \theta_0)}{[1 - v_B (\theta + \theta_0)]^2}$$

passé par un maximum.

Le coefficient de plasticité sphérique est proportionnel

$$(1-w)/(1-u) u^{-1}$$

il varie donc dans le sens contraire à u , ce qui a été dit dans le cinquième énoncé peut être redit pour la diminution du coefficient de plasticité sphérique.

Mais (II5) nous montre que:

$$w_E(\theta) = 0$$

pour y_0 tel que:

$$1 - \eta [1 - \nu_B(\theta + \theta_0)] y_0 = 0$$

comme η , y_0 et le crochet sont par nature inférieurs à l'unité, l'égalité n'aura jamais lieu:

quatrième et unième énoncé:

Quelle que soit la quantité de brai ajoutée à un charbon restera toujours des micelles inertes.

B. Rappelons la condition $u < 0,71$ (formule (26) page 120), en cherchant la limite supérieure:

$$0,71 > (1-y_0) + y_0(1-\nu_B) [1 + (1-y_0)\eta(1-\nu_B)w]$$

La deuxième partie du second membre croît avec y_0 il y a donc une limite au delà de laquelle le mélange échappe aux mesures du gonflement.

A la page 150 nous avons établi dans la démonstration du vingt-deuxième énoncé deux formules qui peuvent se combiner en

$$g(\theta_m) = \frac{P \varepsilon^4}{12 \eta(\theta_m)}$$

conséquent le gonflement pur va varier comme:

$$\frac{u_E^{-1}}{w_E(1-u_E)}$$

lorsque u diminue jusqu'à une certaine limite et que u_E croît constamment avec l'addition de brai, le gonflement va croître pendant les premières additions de brai suivant deux lois combinées, puis ensuite sous uniquement l'influence de u , nous devons donc observer (graphique 82) une croissance rapide du gonflement, puis à un taux où l'influence du brai est atténuée.

quatrième-troisième énoncé:

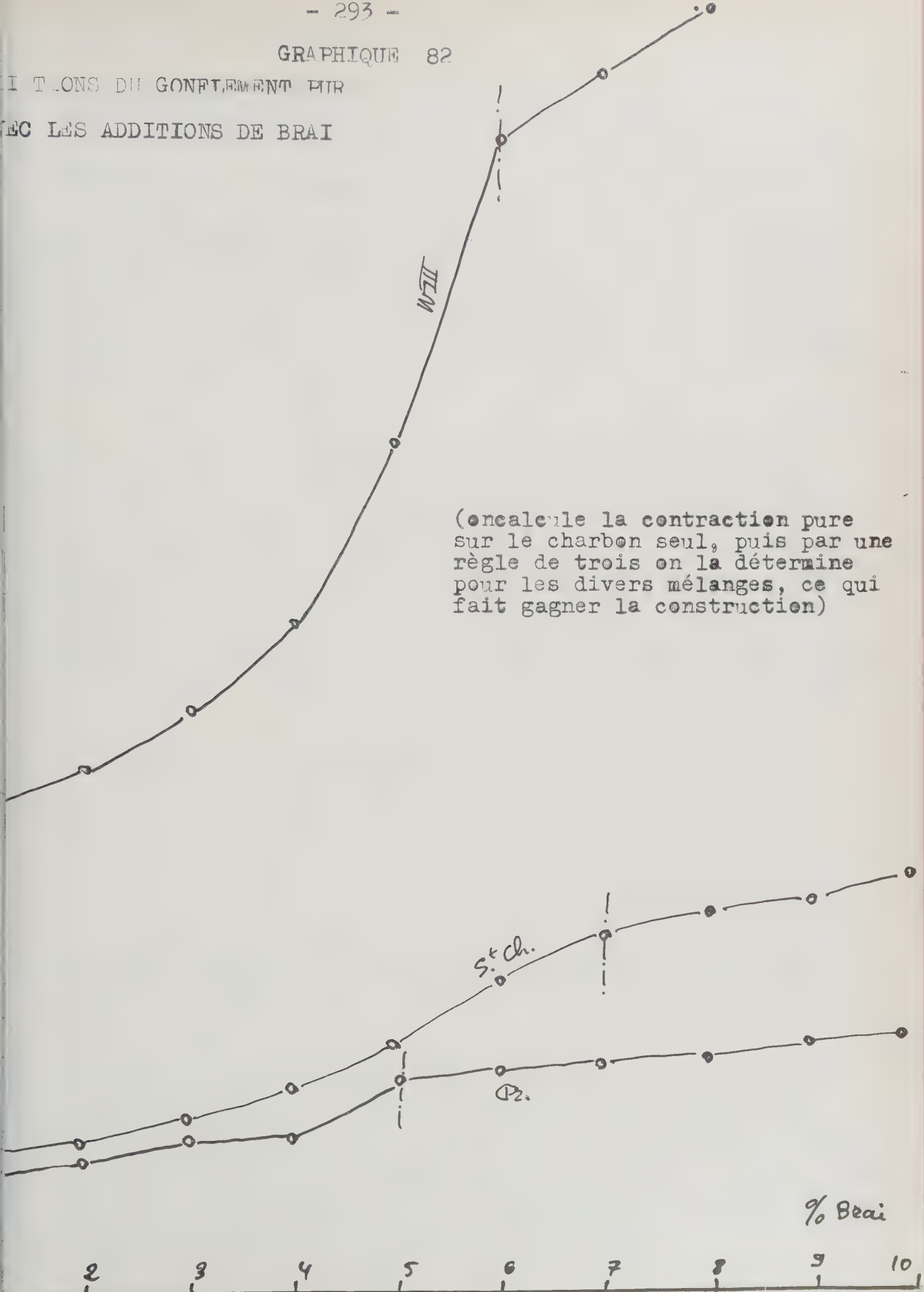
Le brai augmente le gonflement pur du mélange, mais il existe un taux de brai au-delà duquel l'action est atténuée.

Sur le graphique 82 ce taux est de:

6% pour le Wendel III, 7% pour le Ste Fontaine, 5% pour le Freyming.

GRAPHIQUE 82

ET TENDONS DU GONFLEMENT PUR
AVEC LES ADDITIONS DE BRAI



- AVEC UN FLAMBANT SEC

)- Généralités sur l'action des flambants secs:

Nous allons voir maintenant comment traiter le problème des mélanges binaires. Afin de pouvoir vérifier les résultats théoriques par des valeurs expérimentales il convenait de prendre pour les mélanges deux constituants assez distincts; il importait dans le cadre de ce travail de rester dans le domaine des charbons locaux, aussi le problème sera-t-il traité dans le cas d'un mélange charbon gras A (Wendel III), gras B (Saint-Charles), ou flambant sec (Freyning) avec un flambant sec (La Houve).

Le rôle du flambant sec peut s'interpréter de la façon suivante: nous avons un mélange de micelles provenant des deux charbons, celles du flambant sec, plus lourdes, vont se décomposer en préférence et de ce fait prennent dans l'ordre de la décomposition la place des micelles de l'autre charbon, la destruction d'une partie de ces dernières se trouve ipso facto reportée à des températures plus élevées; tandis qu'avant elles se décomposaient avant de fondre elles vont avoir la possibilité de fondre d'abord. Condition qu'il s'agisse d'un charbon dont les points de fusion sont assez bas - la plasticité du mélange en sera accrue si l'on met pas trop de flambant sec, et il y aura contre-coup sur le fluement. Nous nous proposons de chercher à atteindre les conditions d'existence et la valeur de ce taux optimum de flambant sec.

- Déplacement de la température du point triple:

Dans ce qui suit nous désignerons par:

Indice	S	les grandeurs relatives au flambant sec (La Houve)
"	1	" " " " charbon mélangé
"	2	" " " " mélange considéré comme un charbon unique.

Tout ce qui précède nous a montré que le produit $p\theta$ se trouvait sans cesse et jouait un rôle fondamental, nous allons voir que pour le mélange envisagé il y a la relation:

$$[(1-\beta)p_1 + \beta p_s] \theta_{m_2} = (1-\beta) p_1 \theta_{m_1} + \beta p_s \theta_{m_s}$$

Cette relation a une origine expérimentale: déterminons les températures du point d'inflexion des mélanges sur les courbes de thermobalance et reportons les sur le tableau XXIV (partie supérieure); puis calculons les valeurs correspondantes de θ_{m_2} par la formule proposée (partie inférieure du tableau). L'écart est inférieur à celui des erreurs expérimentales. Les charbons utilisés dans cette série d'expériences ont les caractéristiques thermopondérales du tableau XXIII. Ceci est valable pour tout mélange binaire même si l'un des constituants n'est pas un flambant sec.

TABLEAU XXIII

CHARACTERISTIQUES THERMODYNAMIQUES DES CHARBONS ETUDIES EN MELANGE

		V	$(MV)_{\infty}$	$(MV)_I$	P	θ_m
à Houve	0/7	0,00227	0,325	0,074	0,0181	113
Reyming Mél. C	6/10	0,00298	0,316	0,101	0,0277	137
Saint-Charles	0/6	0,00322	0,326	0,122	0,0315	140
Endel III	0/6	0,00318	0,283	0,091	0,0331	156

TABLEAU XXIV

VARIATIONS DE LA TEMPERATURE DU POINT TRIPLE DANS LES MELANGES

Valeurs mesurées pour θ_m

à Houve %	5	10	20	30	40	50	75	90
Reyming	140	133	135	130	130	130	124	115
Saint Charles	136	140	135	134	136	133	120	120
Endel III	158	155	154	146	148	138	133	124

Valeurs calculées pour θ_m

à Houve %	5	10	20	30	40	50	75	90
Reyming	136	135	134	132	131	127	122	117
Saint Charles	139	139	137	135	134	130	123	118
Endel III	155	154	152	149	146	144	135	121

Dix-neuvième résultat expérimental:

Soit un mélange de deux charbons, celui au pourcentage (1-3) ayant P comme paramètre et θ_m comme température du point triple, l'autre respectivement P' et θ'_m , le mélange a pour température point triple:

$$\theta_{m2} = \frac{(1-3)P\theta_m + 3P'\theta'_m}{(1-3)P + 3P'}$$

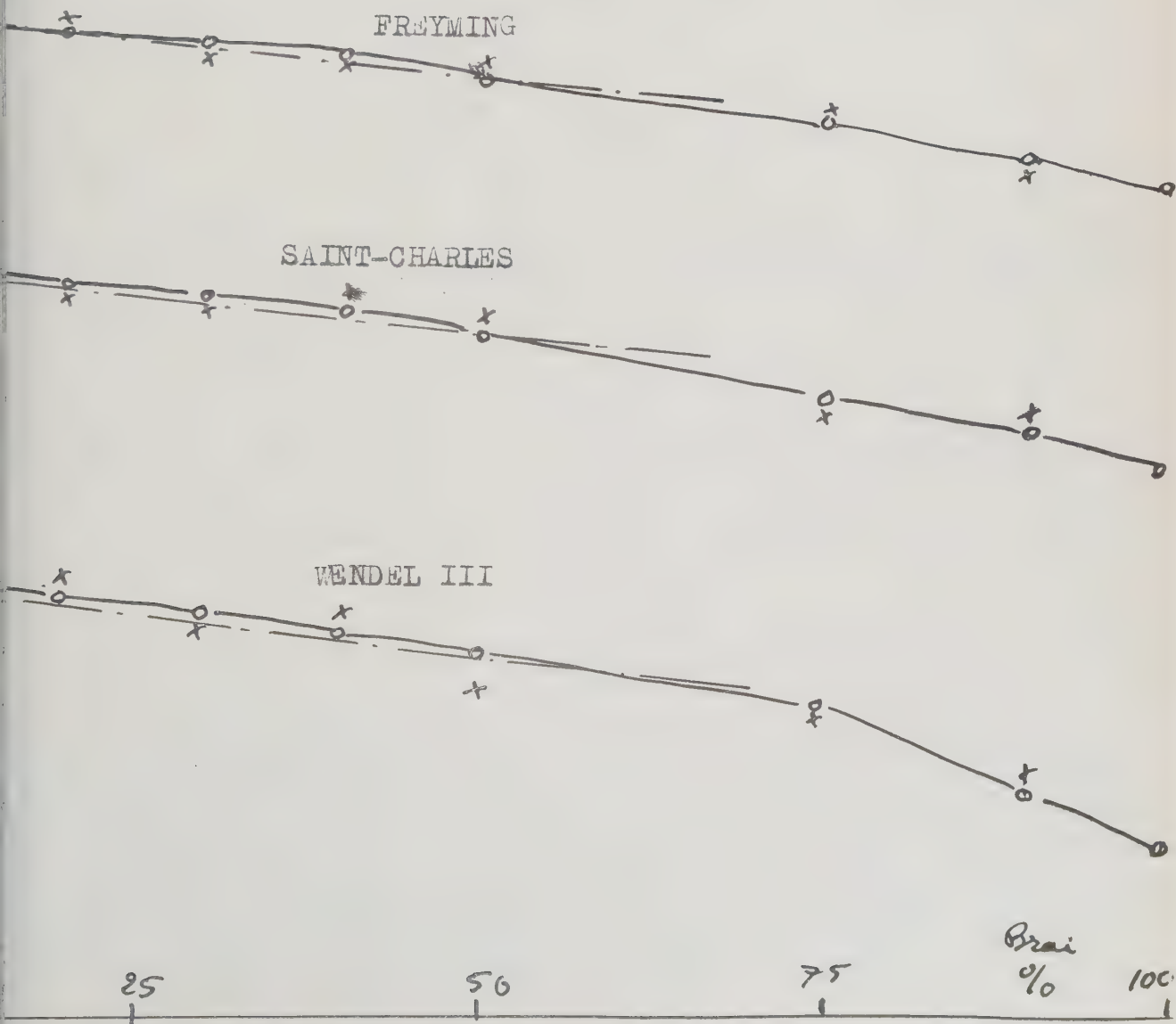
Sur le graphique 83 sont reportées les valeurs calculées (les cercles) et les valeurs expérimentales (les croix); on peut donc l'on se borne à des valeurs inférieures à 60% de flambant sec similer l'arc de la cône à la corde sous-tendant l'arc entre les abscisses 1 et 1/2.

Annexe au dix-neuvième résultat expérimental:

Dans le cas où θ_m est voisin de θ'_m la formule peut être remplacée par:

$$21) \quad \theta_{me} = 23 \frac{p'(\theta'_m - \theta_m)}{p + p'} + \theta_m$$

Graphique 83



)- Zone de plasticité:

Dans le cas des charbons lorrains il se trouve (voir le tableau XXV) que la température du début de la zone de plasticité paraît comme indépendante de la quantité de flambant sec ajoutée, nous l'admettrons sans démonstration nous fiant aux essais; puisque toute façon si la variation, au cas où elle existerait serait de l'ordre de quelques degrés dans une région où la pente de v est encore faible, $v/60$ aura que des variations peu importantes dans l'expression de $v/60$.

vingtième résultat expérimental:

Tant que la vitesse de rotation reste supérieure à 60° arc n, le début de la zone de plasticité est indépendante de la quantité de flambant sec ajoutée.

Rappelons que page 290 nous avons établi les équations paramétriques du maximum de la courbe servant à étudier la fin de la zone de plasticité (II9) (page I22):

$$\begin{cases} X_1 = \left(\frac{16}{5\lambda}\right)^{1/3} \theta_m^{1/3} p^{-2/3} \\ Y_1 = \frac{3}{20} \left(\frac{16}{5\lambda}\right)^{2/3} \theta_m^{2/3} p^{2/3} \end{cases}$$

La difficulté du problème actuel est que maintenant nous avons les variations à la fois des deux paramètres θ_m et p_2 fonctions de z :

22)
$$\theta_{m_2} = 2z \frac{p_3 (\theta_{m_3} - \theta_{m_1})}{p_3 + p_1} + \theta_{m_1}$$

22 bis)
$$p_2 = p_1 (1-z) + p_3 z = p_1 + z (p_3 - p_1)$$

Les équations (II9) peuvent se combiner de deux manières:

(H₁)
$$X_1 Y_1 = \frac{48}{100\lambda} \theta_{m_2}$$

(P₂)
$$Y_1 = \frac{3}{20} p_2^2 X_1^2$$

L'intersection de ces deux cônes est le point (M₁) maximum de la courbe (P) dont nous voulons étudier les déformations (figure 56). Lorsque z varie, linéairement en font autant les paramètres θ_m et p_2 des cônes, celles-ci vont prendre les positions (H₂) (P₂) qui définissent un nouveau point (M₂). Il est en principe possible de calculer l'équation du lieu (P) de M, mais ce serait une œuvre de besogneux. Au fond ce qui nous intéresse est de voir si en augmentant la quantité de flambant sec nous retardons la fin de la zone de plasticité, il en sera ainsi pour:

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} > 0$$

condition que l'on peut remplacer par:

$$\frac{Y_1 - Y_1'}{X_1 - X_1'} > 0$$

où Y_1' et X_1' sont calculés pour $Z + \Delta Z$, c'est à dire:

$$\frac{\theta_{m2}^{2/3} p_2^{2/3} - (\theta_{m2} + \Delta \theta_{m2})^{2/3} (p_2 + \Delta p_2)^{2/3}}{\theta_{m2}^{1/3} p_2^{-2/3} - (\theta_{m2} + \Delta \theta_{m2})^{1/3} (p_2 + \Delta p_2)^{-2/3}} > 0$$

en développant au premier ordre il reste la condition;

$$\frac{\frac{\Delta p_2}{p_2} + \frac{\Delta \theta_{m2}}{\theta_{m2}}}{\frac{\Delta \theta_{m2}}{\theta_{m2}} - \frac{2 \Delta p_2}{p_2}} > 0$$

(I22) et (I22 bis) fournissent par différentiation:

$$\Delta \theta_{m2} = 2 p_s \frac{\theta_{ms} - \theta_{m1}}{p_s + p_1} \Delta Z$$

$$\Delta p_2 = (p_s - p_1) \Delta Z$$

Nous avons alors ΔZ en facteur dans les deux termes du numérateur, il disparaît pour avoir finalement:

$$2 p_1 p_s \frac{\theta_{ms} - \theta_{m1}}{p_s + p_1} + \theta_{m1} (p_s - p_1) + 4 p_s \frac{p_s - p_1}{p_s + p_1} (\theta_{ms} - \theta_{m1}) Z > 0$$

$$2 p_1 p_s \frac{\theta_{ms} - \theta_{m1}}{p_s + p_1} - 2 \theta_{m1} (p_s - p_1) - 2 p_s \frac{p_s - p_1}{p_s + p_1} (\theta_{ms} - \theta_{m1}) Z$$

La discussion est reportée dans l'appendice XI

Figure 56

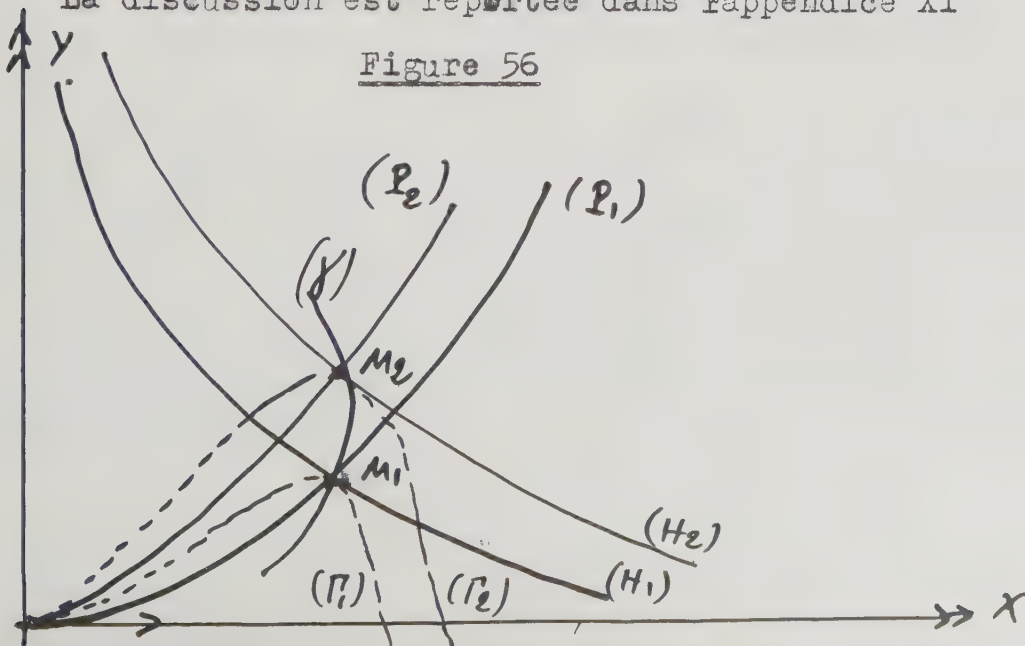
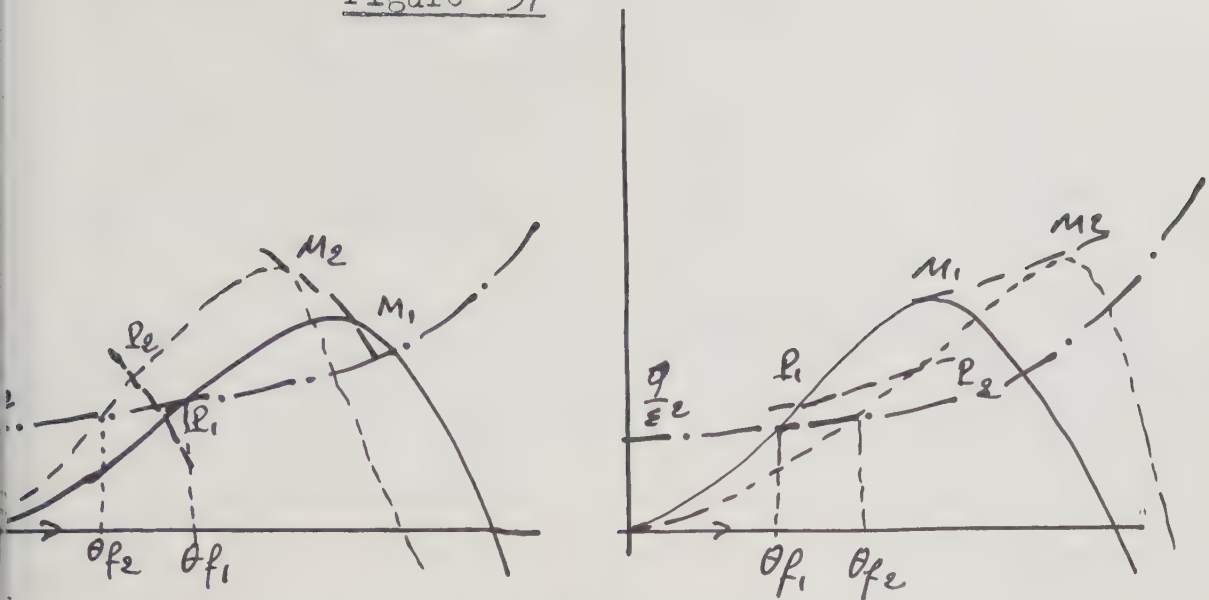


Figure 57



Comme il en sera autant pour le point d'inflexion (P) (page 290), dans le cas où (123) est négatif nous aurons la position à gauche de la figure 57: θ_f décroît; et dans l'autre conclusion inverse.

quatrième-énoncé:

Etant donné un mélange d'un flambant sec et d'un autre non caractérisés respectivement par p_s, θ_{ms} et p_i, θ_{mi} , posons:

$$\alpha = \frac{\theta_{mi} (p_s^2 - p_i^2) + 2 p_i p_s (\theta_{ms} - \theta_{mi})}{4 p_s (p_s - p_i) (\theta_{mi} - \theta_{ms})}$$

$$\beta = \frac{p_i p_s (\theta_{ms} - \theta_{mi}) - \theta_{mi} (p_s^2 - p_i^2)}{p_s (p_s - p_i) (\theta_{ms} - \theta_{mi})}$$

a)- si: $2 p_i p_s (\theta_{mi} - \theta_{ms}) < \theta_{mi} (p_i^2 - p_s^2)$

l'addition de flambant sec abaissera constamment la température de fin de plasticité;

b)- si: $\theta_{mi} (p_i^2 - p_s^2) < 2 p_i p_s (\theta_{mi} - \theta_{ms}) < 2 \theta_{mi} (p_i^2 - p_s^2)$

pour des teneurs en flambant sec inférieures à β il y a un accroissement, entre α et β il y a un accroissement, puis au delà la température de la fin de la zone de plasticité est à nouveau abaissée;

c)- si: $2 \theta_{mi} (p_i^2 - p_s^2) < 2 p_i p_s (\theta_{mi} - \theta_{ms})$

pour des teneurs en flambant sec inférieures à α il y a une diminution de la température de la fin de la zone de plasticité, et au delà décroissance.

Application numérique:

Avec les valeurs du tableau XXIII (page 295)

	$2p_i p_s (\theta_{m_i} - \theta_{m_s})$	$\theta_{m_i} (p_i^2 - p_s^2)$	$2\theta_{m_i} (p_i^2 - p_s^2)$
Freyming	0,0241	0,0605	0,1210
St Charles	0,0308	0,0914	0,1828
Wendel III	0,0515	0,1185	0,2370

Nous sommes donc pour ces charbons dans le cas (a), on peut le vérifier sur le tableau XXV. Pour généraliser reportons-nous au tableau II (page 177) et étudions si la condition (b) peut être vérifiée avec les charbons lorrains. En essayant de majorer le premier membre de la condition

$$\theta_{m_i} = 161 \text{ (Z)}$$

$$p_i = 0,0349 \text{ (Z)}$$

$$p_s = 0,0162 \text{ (T)}$$

$$0,154 < \theta_{m_i} (p_i^2 - p_s^2)$$

et pour le second membre:

$$\theta_{m_i} = 161 \text{ (Z)}$$

$$p_i = 0,0240 \text{ (J M N)}$$

$$\theta_{m_s} = 70 \text{ (U)}$$

$$p_s = 0,0162 \text{ (X)}$$

$$0,111 > 2p_i p_s (\theta_{m_i} - \theta_{m_s})$$

Nous avons pris les optima en allant même les chercher dans des charbons différents:

Septième loi:

Pour tous les charbons lorrains l'addition de flambant sec abaisse la température de la fin de la zone de plasticité.

Il se peut que certains charbons échappent à cette loi (exempl. C et U pour lesquels $\theta_{m_i} - \theta_{m_s}$ est négatif.

Indications sur la vitesse maximum de rotation au GIESELER:

D'après la formule (2I) de la page 113 nous avons pour rotation:

$$\omega_0 = k u^2 (1-u)(1-w)$$

Nous allons supposer dans un calcul grossier que ni φ ni ε^2 sont variables, dans l'hypothèse où la fraction de micelles fondues est indépendante du taux de flambant sec:

$$\begin{aligned} u & \text{ devient } (1-z)u_1 \\ 1-w & \text{ " } 1-(1-z)w_1 - zw_s = 1-w_1 + z(w_1-w_s) \end{aligned}$$

Et la formule du plastomètre prend la forme logarithmique:

$$\log \alpha_0 = \log k + \lambda \log u_1 + \lambda \log (1-z) + \log (1-u_1) + \log [(1-u_1) + z(u_1-u_5)]$$

ajoutons le deuxième membre: au plus nous avons $u_1 = 0$ et $u_5 = 1$ et puisque $\log (1-u_1)$ est négatif enlevons le aussi:

$$\log \alpha_0 < \log k + \lambda \log u_1 + \lambda \log (1-z) + \log (1-z)$$

$$\log \alpha_0 < \log k + \lambda \log u_1 + 3,5 \log (1-z)$$

Les résultats expérimentaux sont reportés sur le tableau V et le graphique 84, si u_1 était invariable, les courbes expérimentales seraient des droites parallèles à la direction Δ , le fait qu'elles s'en éloignent dès le départ indique bien que u_1 croît: la fusibilité du charbon est accrue comme prévu au début de l'étude de ce type de mélange, sur la droite du graphique les courbes se rapprochent d'une droite parallèle à Δ : la fusibilité a atteint un optimum.

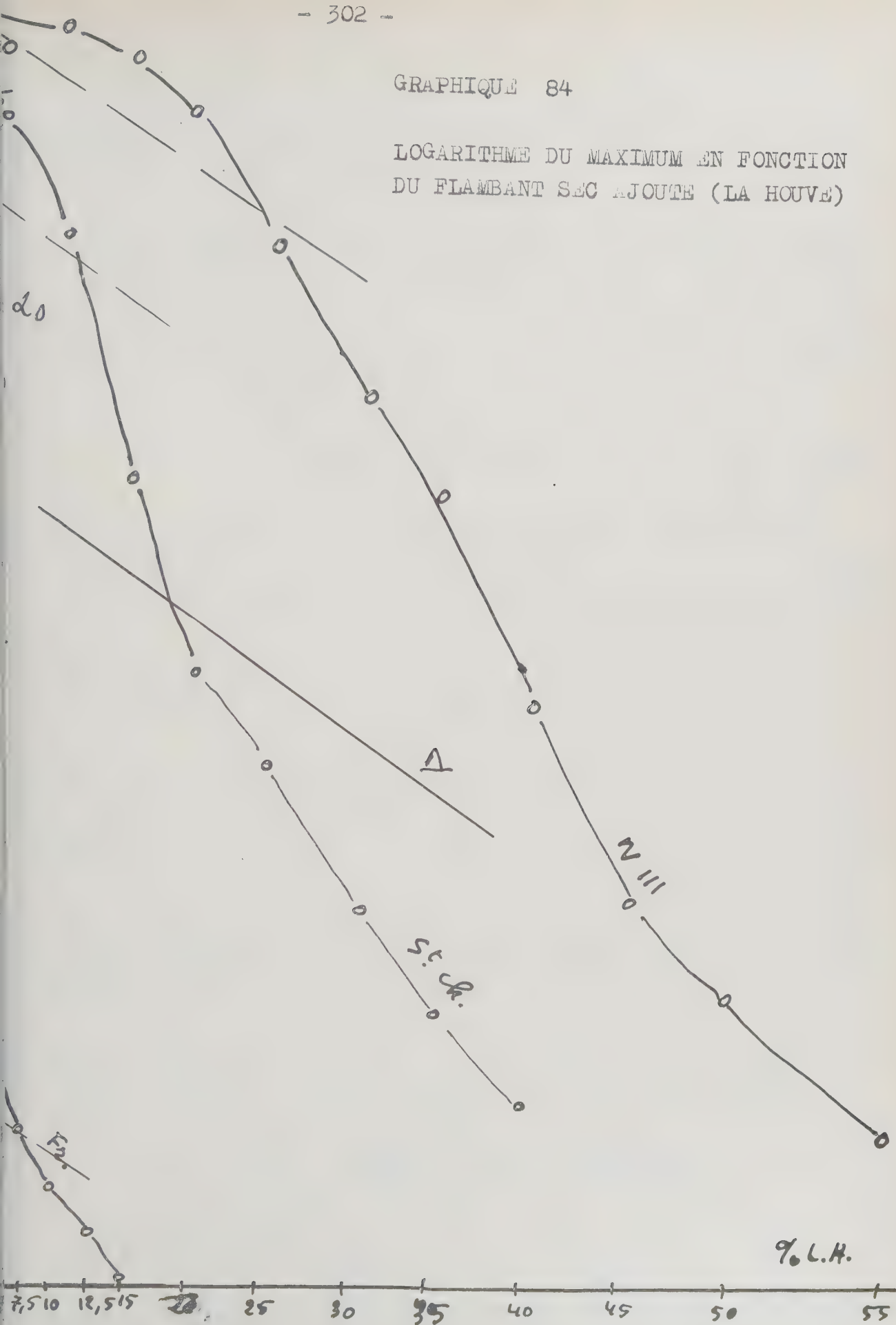
TABLÉAU XXV

MESURES AU PLASTOMETRE GIESELER SUR DES MELANGES
AVEC LE FLAMBANT SEC LA HOUE

HOUE %	FREYMING			SAINT-CHARLES			WENDEL III		
	t_d	t_f	$\log \alpha_0$	t_d	t_f	$\log \alpha_0$	t_d	t_f	$\log \alpha_0$
0	432	463	1,69	417	459	3,40	426	486	3,71
2,5	434	456	1,67						
5	438	451	1,69	412	456	3,30	426	483	3,61
7,5	432	449	1,71						
10	436	445	1,59	416	453	3,28	424	478	3,67
12,5	429	438	1,49						
15	432	436	1,40	411	445	2,82	425	476	3,62
17,5	435	436	1,30						
20				416	444	2,46	430	476	3,51
25				417	443	2,29	429	469	3,27
30				411	437	2,00	426	463	2,99
35				411	436	1,82	425	462	2,80
40				418	432	1,64	428	460	2,40
45							430	454	2,03
50							425	455	1,85
55							428	450	1,58

GRAPHIQUE 84

LOGARITHME DU MAXIMUM EN FONCTION
DU FLAMBANT SEC AJOUTE (LA HOUE)



) - Le gonflement:

Supposons que le charbon soit mélangé à un produit inactif, du sable par exemple, le volume des matières volatiles emprisonnées sera:

$$V(\theta_m) = (1-z) V_i(\theta_m)$$

Comme le gonflement est proportionnel à $V(\theta_m)$ en divisant chaque fois le gonflement par $1-z$ on aurait des valeurs égales ce n'est évidemment pas le cas (tableau XXVI).

Supposons maintenant que cette matière inerte ait le don de modifier la température θ_m selon la formule (I2I) de la page 296, raisonnant sur la fonction v :

$$v(\theta_{m_2}) = (1-z) v(\theta_{m_1})$$

$$v(\theta_{m_2}) \neq (1-z) \left[v(\theta_{m_1}) + (\theta_{m_2} - \theta_{m_1}) \frac{p_i}{z} e^{-\frac{p_i \theta_{m_1}}{z}} \right]$$

car θ_{m_2} est voisin θ_{m_1} , dans l'exponentielle on peut assimiler θ_{m_1} à $\theta_{m_1} + \varepsilon(\theta_{m_2} - \theta_{m_1})$

$$v(\theta_{m_2}) \neq (1-z) \left[1 - e^{-\frac{p_i \theta_{m_1}}{z}} + \frac{p_s p_i (\theta_{m_2} - \theta_{m_1})}{p_s + p_i} z e^{-\frac{p_i \theta_{m_1}}{z}} \right]$$

alors:

$$g(\theta_{m_2}) = k \frac{T_1 + \theta_{m_1} + \frac{z p_s (\theta_{m_2} - \theta_{m_1})}{p_i + p_s}}{546 P} (1-z) []$$

me $\theta_{m_2} - \theta_{m_1}$ est négligeable devant $T_1 + \theta_{m_1}$ (surtout avec son coefficient) on peut simplifier:

$$\frac{g(\theta_{m_2})}{1-z} = k \frac{T_1 + \theta_{m_1}}{546 P} \left[1 - e^{-\frac{p_i \theta_{m_1}}{z}} + \frac{p_s p_i (\theta_{m_2} - \theta_{m_1})}{p_s + p_i} z e^{-\frac{p_i \theta_{m_1}}{z}} \right]$$

te fois nous arrivons à une relation linéaire décroissante (se souvenir que $\theta_{m_2} < \theta_{m_1}$). Nous aurons complètement décrit le phénomène nous ajoutons les matières volatiles du flambant sec, elles sont proportionnelles à:

$$z v_s(\theta_{m_2})$$

me θ_{m_2} est voisin de θ_{m_1} , nous pouvons négliger le polynôme en θ qui est nul en θ_{m_1} - du développement de v , nous avons alors;

$$z \left(1 - e^{-\frac{p_s \theta_{m_2}}{z}} \right) z \left[1 - e^{-\frac{p_s \theta_{m_1}}{z}} \cdot e^{-z \frac{p_s^2 (\theta_{m_2} - \theta_{m_1})}{p_s + p_i}} \right]$$

et finalement:

$$+) \frac{g(\theta_m)}{1-z} = k \frac{T_1 + \theta_{m_1}}{546 P} \left\{ 1 - e^{-\frac{p_i \theta_{m_1}}{z}} - \frac{p_s p_i (\theta_{m_1} - \theta_{m_2})}{p_s + p_i} z e^{-\frac{p_i \theta_{m_1}}{z}} + \frac{z}{1-z} \left[1 - e^{-\frac{p_s \theta_{m_1}}{z}} \cdot e^{-z \frac{p_s^2 (\theta_{m_1} - \theta_{m_2})}{p_s + p_i}} \right] \right\}$$

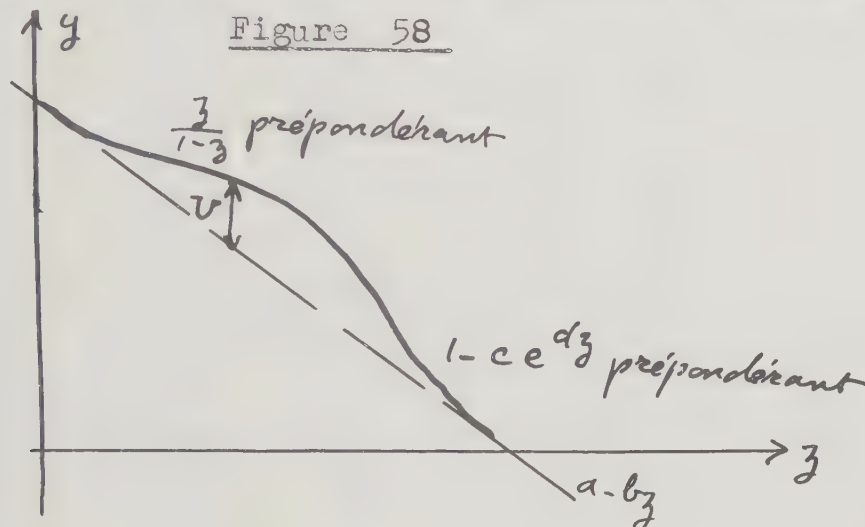
relation qui est de la forme:

$$y = a - bz + \frac{z}{1-z} (1 - ce^{dz})$$

a, b, c, d , sont des coefficients positifs et $c < 1$. Sa courbe représentative sera donc obtenue en ajoutant à la fonction linéaire fonction:

$$U = \frac{z}{1-z} (1 - ce^{dz})$$

nd z est faible c'est la partie homographique qui impose séissance, puis il y a décroissance imposée par la partie exponentielle, l'allure de la courbe sera semblable à celle de la figure 58:



encore mieux les courbes du graphique 85 tracées à partir des données du tableau XXVI.

Si nous calculons la dérivée selon z de (I29) au point $z = 0$, nous trouvons:

$$= \frac{p_s p_i}{p_s + p_i} (\theta_{m_i} - \theta_{m_s}) e^{-\frac{p_i \theta_{m_i}}{2}} + 1 - e^{-\frac{p_s \theta_{m_s}}{2}}$$

Il faut changer les signes puisque au premier membre nous avons le facteur $z/(1-z)$

quante-quatrième énoncé:

On peut augmenter le gonflement d'un charbon en lui ajoutant du flambant sec si les paramètres vérifient:

$$\frac{p_s p_i}{p_s + p_i} (\theta_{m_s} - \theta_{m_i}) e^{-\frac{p_i \theta_{m_i}}{2}} + e^{-\frac{p_s \theta_{m_s}}{2}} > 1$$

Cette formule donne pour le Freyming: 0,754
le St Charles: 0,701
le Wendel III: 0,740

Il doit bien y avoir décroissance dès le début.

TABLEAU XXVI

GONFLEMENTS PURS DES CHARBONS MELANGES AU FLAMBANT SEC LA HOUE

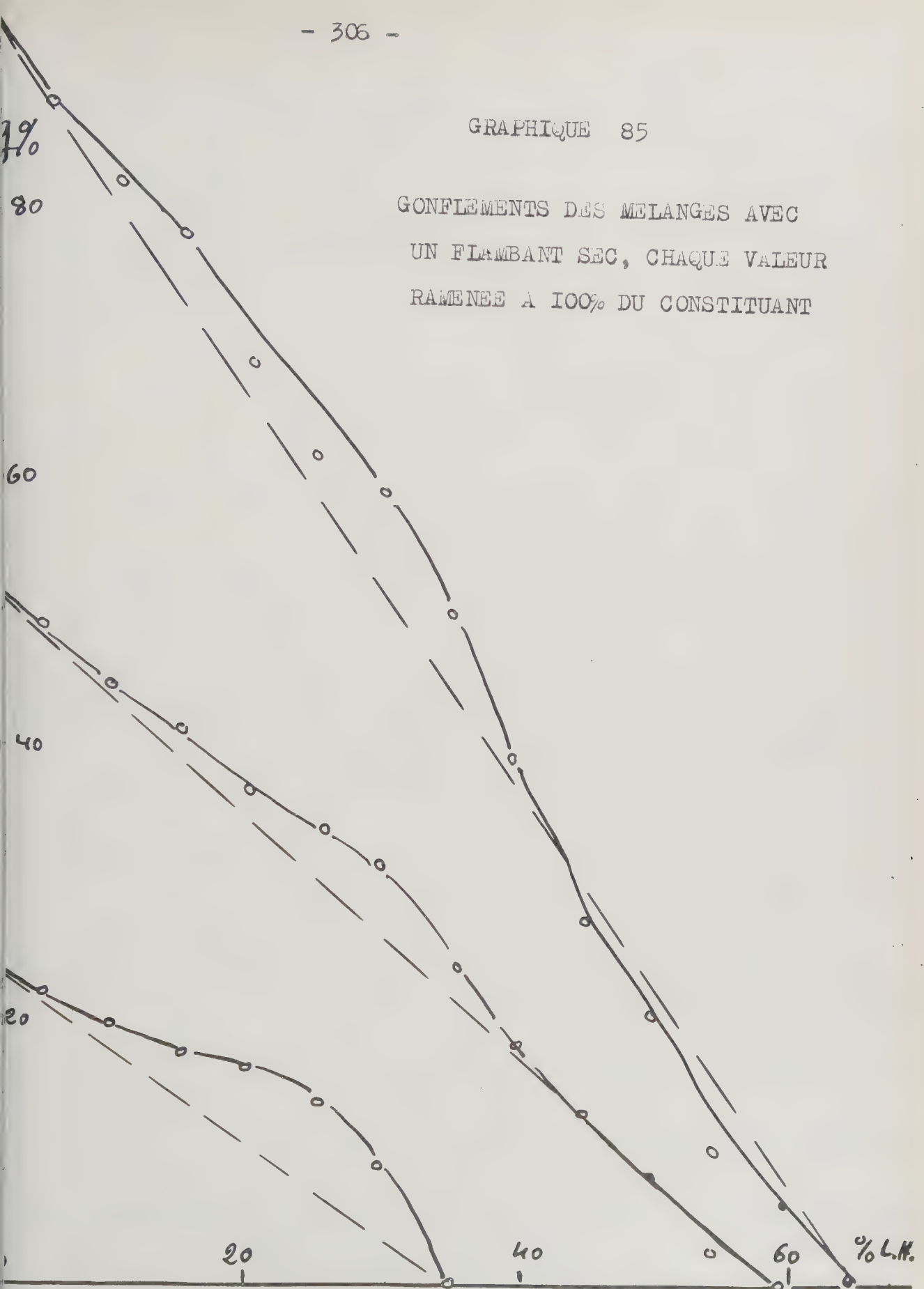
LA HOUE %	INDUSTRIEL		FREYMING		St CHARLES	
0	96,3	96,3	25,0	25,0	53,4	53,4
5	84,3	88,3	20,8	21,9	46,5	48,9
10	74,6	82,9	18,0	20,0	40,4	44,9
15	67,1	79,0	15,0	17,7	35,6	41,9
20	55,4	69,3	13,5	16,9	28,9	37,2
25	46,5	62,0	10,4	13,9	21,8	28,4
30	41,7	59,7	6,6	9,4	11,4	22,0
35	32,8	50,4	0	0	15,6	24,0
40	23,7	39,5			10,8	18,0
45	15,1	27,4			6,9	12,5
50	10,4	20,8			4,1	8,2
55	4,1	9,1			0,9	2,3
60	2,2	6,3			0	0
65	0	0				

Pour chaque charbon: à gauche les valeurs expérimentales, à droite ces valeurs divisées par le 1-3 correspondant.

Pour obtenir rapidement le gonflement pur, déterminer la contraction pure sur les charbon sans mélange - y compris le flam-
 rant sec - puis par une règle de trois on a le point de départ du
 gonflement pur de chaque mélange.

GRAPHIQUE 85

GONFLEMENTS DES MELANGES AVEC
UN FLAMBANT SEC, CHAQUE VALEUR
RAMENEE A 100% DU CONSTITUANT



APPENDICE XI : DISCUSSION DU SIGNE DE (I23)

$$\frac{2p_i p_s \frac{\theta_{ms} - \theta_{mi}}{p_s + p_i} + \theta_{mi} (p_s - p_i) + 4p_s \frac{p_s - p_i}{p_s + p_i} (\theta_{ms} - \theta_{mi}) \gamma}{2p_i p_s \frac{\theta_{ms} - \theta_{mi}}{p_s + p_i} - 2\theta_{mi} (p_s - p_i) - 2p_s \frac{p_s - p_i}{p_s + p_i} (\theta_{ms} - \theta_{mi}) \gamma} > 0$$

Le numérateur est positif pour:

$$\gamma > \frac{\theta_{mi} (p_s^2 - p_i^2) + 2p_i p_s (\theta_{ms} - \theta_{mi})}{4p_s (p_s - p_i) (\theta_{mi} - \theta_{ms})}$$

Le dénominateur est positif pour:

$$\gamma < \frac{p_i p_s (\theta_{ms} - \theta_{mi}) - \theta_{mi} (p_s^2 - p_i^2)}{p_s (p_s - p_i) (\theta_{ms} - \theta_{mi})}$$

Si nous nous reportons au tableau II (page I77) ce sera à noter qu'engénéral:

$$p_s < p_i \quad \theta_{ms} < \theta_{mi}$$

est dans ce cas que nous allons faire la discussion (sinon il faudra la reprendre dans le cas particulier). Designons par α et β respectivement les deuxièmes membres des inégalités, elles se résument en: $\alpha < \gamma < \beta$ qui entraînent qu'alors (I23) est réalisée.

Puisque par sa définition même γ ne peut varier que dans I), il convient de chercher quand :

a) $\alpha < \beta$

il faut que: $2p_i p_s (\theta_{mi} - \theta_{ms}) + \theta_{mi} (p_s^2 - p_i^2) < 0$

b) $0 < \alpha$

le numérateur est la somme de deux nombres négatifs: il est négatif, le dénominateur est le produit de deux nombres de signes contraires: il est négatif, il y a donc toujours vérification.

c) $\beta < 1$

il faut que: $2p_i p_s (\theta_{mi} - \theta_{ms}) + p_s^2 \theta_{ms} - p_i^2 \theta_{mi} > 0$

d) $\alpha < 1$

il faut que: $2p_i p_s (\theta_{mi} - \theta_{ms}) + p_s^2 (4\theta_{ms} - 3\theta_{mi}) - p_i^2 \theta_{mi} > 0$

Si nous comparons les conditions imposées à $2p_i p_s (\theta_{mi} - \theta_{ms})$ (a) et (d) nous devons avoir:

$$3p_s^2 (\theta_{mi} - \theta_{ms}) < 0$$

Comme $\theta_{ms} < \theta_{m_1}$, il s'ensuit que (a) et (d) ne peuvent être satisfaites simultanément. Par conséquent les deux conditions imposées à β ne peuvent être jamais vérifiées ensemble: le numérateur et le dénominateur de (I22) ne peuvent pas être tous les deux positifs.

Pour qu'ils soient tous les deux négatifs:

$$\beta < \beta < \alpha$$

et maintenant pour $\alpha < 1$ nous avons en même temps: $\beta < \alpha$

e) $0 < \beta$

comme le dénominateur est positif il reste la condition:

$$2p_1 p_s (\theta_{m_1} - \theta_{ms}) + 2\theta_{m_1} (p_s^2 - p_1^2) < 0$$

Remarquons que si (a) est vérifié, (e) l'est aussi, mais pas inversement.

En résumé:

si: $2p_1 p_s (\theta_{m_1} - \theta_{ms}) < \theta_{m_1} (p_1^2 - p_s^2)$

nous avons: $0 < \alpha < \beta$

donc impossibilité d'avoir les deux termes de la fraction proposée négatifs simultanément;

si: $\theta_{m_1} (p_1^2 - p_s^2) < 2p_1 p_s (\theta_{m_1} - \theta_{ms}) < 2\theta_{m_1} (p_1^2 - p_s^2)$

nous avons: $0 < \beta < \alpha$

et comme (a) n'est pas satisfaite, (d) l'est donc; et:

$$0 < \beta < \alpha < 1$$

Donc possibilité d'avoir les deux termes de la fraction proposée négatifs simultanément pour $\beta < \beta < \alpha$

si: $2\theta_{m_1} (p_1^2 - p_s^2) < 2p_1 p_s (\theta_{m_1} - \theta_{ms})$

nous avons: $\beta < 0 < \alpha < 1$

donc possibilité d'avoir les deux termes de la fraction proposée négatifs simultanément pour

$$0 < \beta < \alpha$$

- chapitre douzième -

---●○●---

DEPLACEMENT DES CHAINES.

---●○●---

- IDEE CONDUCTRICE DE CE CHAPITRE

Dans les trois chapitres précédents nous avons joué par diverses méthodes sur les répartitions respectives des trois fonctions u, v, w ; il s'en déduisait des conclusions en accord avec les résultats des mesures expérimentales. Nous poursuivrons ce jeu dans ce chapitre en étudiant de plus près l'action des chaînes.

Il se peut que parfois les calculs soient un masque qui, tout en décrivant avec détail la réalité, ne procure pas immédiatement à l'esprit une vue d'ensemble en dépit du souci de généralisation qu'ont les sciences mathématiques. Or jusqu'ici que s'est-il passé en fait?

a) en augmentant la vitesse de chauffe, nous passions très vite les divers degrés de température sans laisser effectivement le temps aux micelles de subir la destruction, rapidement nous atteignons des températures où elles pouvaient fondre, d'où les variations enregistrées sur la plasticité et par contre-coup sur le gonflement;

b) la pression gênait la décomposition, là encore à une température donnée il y avait moins de micelles détruites d'où la possibilité d'une fusion plus grande;

c) le poussier absorbait la fraction liquide et diminuait ce fait la concentration du milieu réactionnel;

d) les brais diminuaient la proportion de micelles solides non seulement par leur présence physique mais encore en dissolvant une partie du milieu réactionnel, d'où une augmentation plus grande attendue de la fluidité et des conséquences en découlaient également;

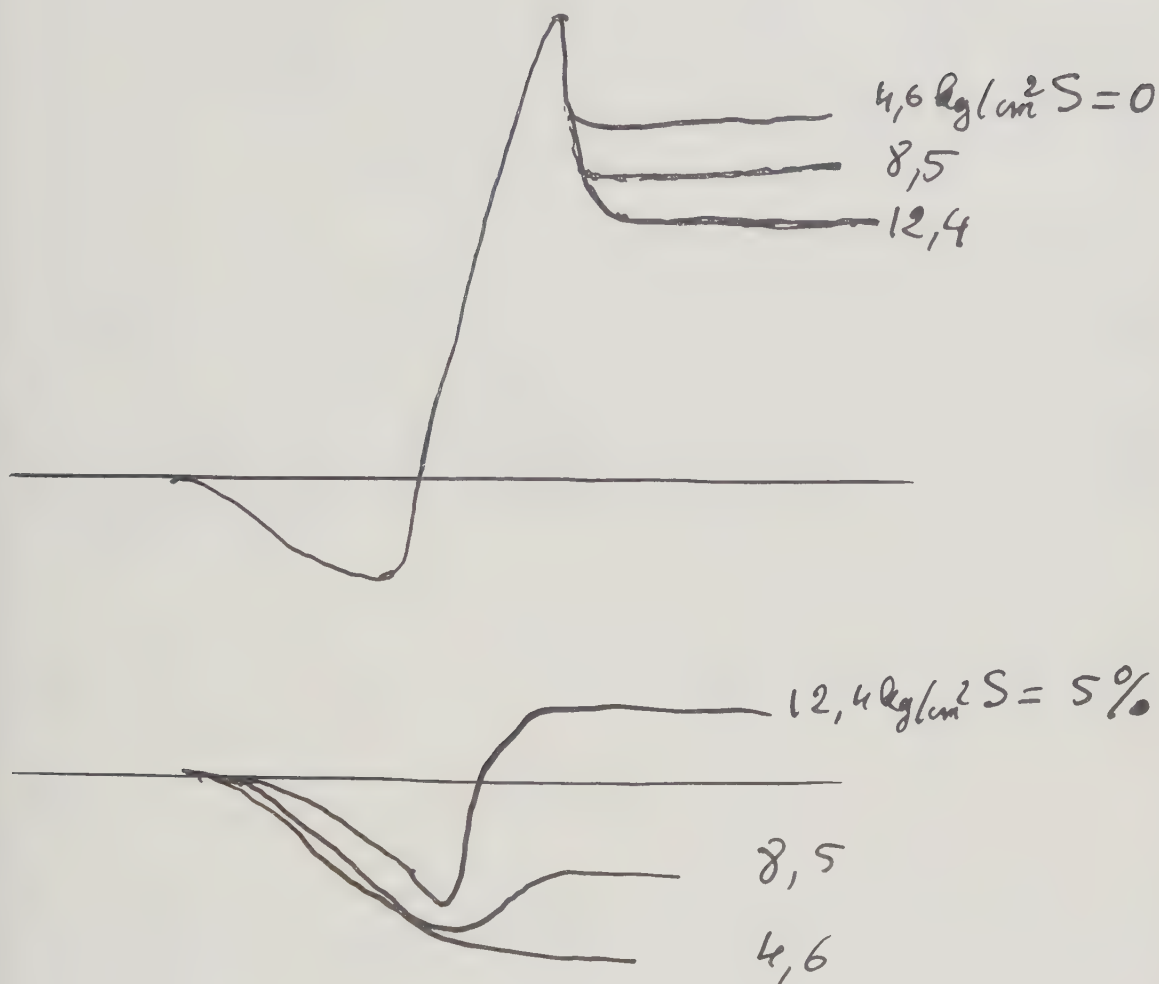
e) les flambants secs apportaient des micelles qui, se composant de préférence avant celles de l'autre charbon, leur permettaient d'atteindre de plus hautes températures et ainsi de passer à l'état liquide.

La question qui se pose est de savoir si nous ne pouvons recréer en apparence les conséquences - ou leurs inverses - de ces actions en imaginant d'autres phénomènes.

Or les expériences décrites dans le deuxième chapitre ont permis par action de la pression de conférer un gonflement aux charbons ne gonflant pas habituellement - ou accroître un gonflement existant déjà mais faiblement-. Puis avec le troisième chapitre fut l'inverse: le soufre diminuait le gonflement jusqu'à le faire disparaître. Mais les deux peuvent être combinés: reprenons (graphique 86) les allures des courbes de Saint-Charles 9/15 au volume LONGCHAMON (graphique 13 page 24) et refaisons ces essais sous pression en mélangeant au préalable 5% de soufre, d'une part sous la même pression le soufre a diminué le gonflement, d'autre part l'ajout de soufre égale la pression rétablit le gonflement.

GRAPHIQUE 86

St CHARLES: SOUFRE ET PRESSION



Partons d'une loi bien connue en cinétique chimique: la durée d'une réaction pour atteindre une concentration donnée est indépendante de la concentration initiale pour une réaction du premier ordre ". En d'autres termes en libérant prématurément par réaction du soufre une parties des micelles, c'est à dire en augmentant la concentration initiale au moment où débute la réaction de composition des micelles, nous ne changeons pas l'allure de la courbe thermopondérale enregistrée selon une loi temps/température néaire. Voilà pourquoi les courbes de thermobalances apparaissent toutes semblables sur leur fin avec simplement un décalage vers les températures plus basses de la partie de la courbe relative à la destruction d s micelles (graphique 55 page 63). Supposons qu'en l'absence de soufre il faille atteindre la température T pour libérer 1000 micelles qui seront détruites à la température $T+t$, maintenant ajoutons suffisamment de soufre pour que ces micelles soient libérée à une température T_1 inférieure à T elles seront détruites à la température T_1+t et de ce fait risquent de ne pas être passées la température de fusion du moins pour une partie d'entre elles: la plasticité en sera affectée d'autant et par là même le gonflement

problème sera de savoir l'action sur un charbon donné d'une teneur donnée de soufre, ce sera la notion d'hydrogène cokéfiant.

Ainsi à ne pas avançant la destruction des micelles on va à certains des résultats enregistrés par action directe sur micelles libres. Pour aller plus loin, il fallait se libérer addition de soufre par une idée bien simple: connaissant l'influence de température à l'intérieur duquel se fait la destruction des chaînes, chauffer rapidement un charbon à une température comprise dans l'intervalle, puis refroidir pour éviter une trop importante destruction des micelles, puis faire l'étude de ce produit, sera l'objet de la question des résidus de pyrolyse.

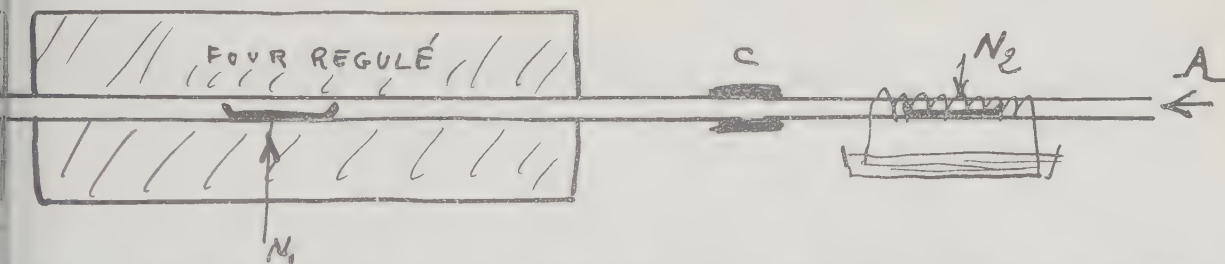
Jusqu'alors nous aurons réussi à avancer la destruction catalytique des chaînes, comment les retarder? Nous verrons alors une série d'expériences qui pourraient sembler bien curieuses, mais l'interprétation viendra comme une évidence à l'esprit par ce que nous savons maintenant. Cette interprétation conduira directement à une autre série d'expériences qui amèneront à la notion du phénomène de la migration des chaînes. Et alors nous aurons bouclé le cycle, car nous montrerons dans le chapitre suivant que ce phénomène quoiqu'inconnu est une des réactions de base de la carbonisation industrielle.

RECHERCHE EXPERIMENTALE DE L'ACTION DU SOUFRE

Si l'action du soufre n'a pas fait l'objet de recherches ématiques, par contre nombreux sont ceux qui furent intrigués l'oxydation du charbon. Signalons entr'autres un travail très nt montrant que l'oxydation d'un charbon d'un côté se traduit la formation de groupes carboxyliques à partir de chaines hatiques, de l'autre par le fait de laisser les cycles indanes auteurs -MAZUMDAR CHAKRABARTY LAHIRI- (55) en ont tiré même une ode permettant la mesure de l'indice d'aromaticité. L'idée que ydation n'atteint que le chaines est prouvée par la concor-e entre l'indice d'aromaticité ainsi déduit et la valeur trouvée la méthode de VAN KREVELLEN. notons de suite que cette action oufre est artificielle, elle n'a rien à voir avec le soufre pu dans la structure même du charbon ainsi que l'a montré KS (56).

Le quinzisième résultat expérimental veut dire que l'oxy-, le soufre, lesélénium (page 65) agissant proportionnellement ar masse atomique ont sur le charbon une action chimique. Ce ne donc pas vers une voie strictement physique (par exemple modi-tion mécanique de la viscosité) mais vers des réactions chimi-qu'il faudra s'orienter. Opérons alors en chimiste: dosons les urs en soufre restant dans un mélange connu S + charbon porté verses températures par une loi de chauffe de $3^{\circ}/mn$; -dosage par la méthode standard internationale avec la variante pour les s teneurs en soufre (57)-

DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE:



celle contenant 10 g est placée (N_1) dans une tube de réfrac-, le four élève la température à raison de $3^{\circ}/mn$, lorsque la ratue désirée est atteinte (couple dans le mélange) la nacelle irée (N_2) dans un tube en pyrex raccordé par un caoutchouc u tube réfractaire, le tube en pyrex est refroidi par un cer-l'amiante humide; pendant toute la durée de l'essai il y a lation d'azote amené en A. Après refroidissement on dose le e restant, pardifférence (tenir compte du soufre existant ablement dans le charbon) on en déduit le soufre parti.

es d'expériences faites au laboratoire cantral des charbon sous la direction de M. Schwarz à Marienau avec l'aide de nisse)

Il est évident que le soufre parti a deux origines: celui qui s'est sublimé, celui qui s'est combiné avec le charbon pour donner des produits volatils. Les essais ont été faits à des températures de 200 et 300° (pour encadrer l'effet du soufre à 250° - page 61 -) puis aux valeurs θ_2 et θ_m du charbon.

Sur le graphique 87 on a porté les pertes de soufre de la température ambiante à 200° pour les deux charbons étudiés (St Charles 0/6 et Faulquemont 20/30). Les courbes expérimentales pour les deux charbons sont semblables et linéaires: il s'agit simplement d'une sublimation évidemment proportionnelle à la quantité de soufre. Entre 200 et 300° on fait le rapport du soufre parti à la quantité de matières volatiles parties dans le même intervalle de température d'après la courbe à la thermobalance pour les mêmes teneurs en soufre (graphique 88). Il est notable de constater qu'il y a légère augmentation jusqu'à une teneur de soufre qui est la même qu'au point d'infléchissement de l'effet à 250° (graphique 54 page 62); au delà l'augmentation rapide du rapport vient du fait qu'il y a augmentation de la sublimation du soufre et constance des matières volatiles. Dans la partie où ce rapport varie peu on trouve qu'il est en moyenne inversement proportionnel à G_c (tableau III page 178) ce qui est une indication de l'action du soufre comme destructeur de chaînes (la légère augmentation vient de la sublimation). DE 300° à θ_2 on a reporté la perte en soufre sur le graphique 89 il y a une perte légèrement croissante jusqu'aux teneurs en soufre indiquées par le graphique 88; il s'agit de soufre encore fixé sur les chaînes car au delà il y a une brisure très nette. Pour les autres températures on retrouve très peu de soufre (cela permet de faire la somme pour retrouver en θ_m tout le soufre ajouté): ceci indique que le soufre n'est pas fixé sur les micelles.

Vingt et unième résultat expérimental:

Le soufre agit par destruction prématurée des chaînes de 200 à 300°C proportionnellement à sa concentration. Il ne se fixe pas sur les micelles.

Mais en réalité l'expérience décisive revient à la thermobalance. On trouve que les valeurs $(\mu\nu)_\infty$ et $(\mu\nu)_I$ sont pratiquement indépendantes du soufre, par contre ν décroît jusqu'à la teneur en soufre qui rend maximum l'effet à 250° (graphique 90). Or rappelons la formule (10) (page 86)

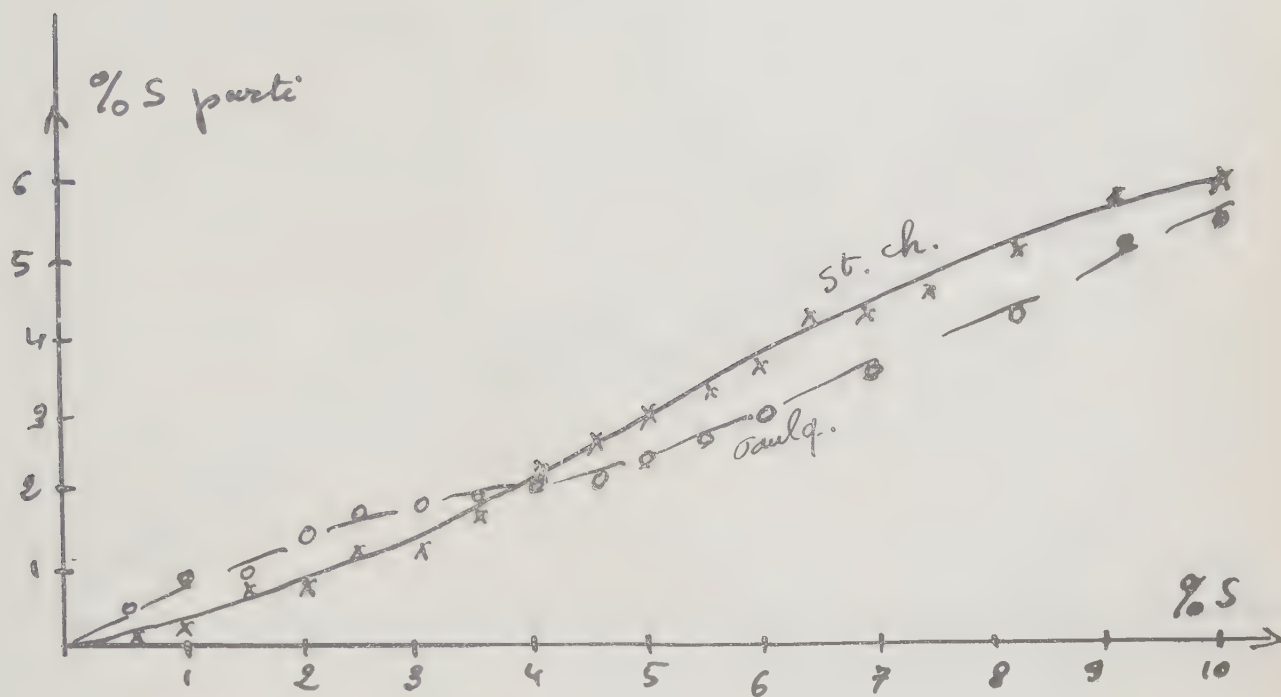
$$G(\theta) = G \frac{e^{p\theta} - 1}{e^{p\theta_2} - 1}$$

Pour une diminution de ν à $(\mu\nu)_I$ et $(\mu\nu)_\infty$ constants il y a diminution proportionnelle de p -rappelons le calcul de p page 166- comme $\theta \leq \theta_2$ la diminution de p affecte dans (10) le dénominateur davantage que le numérateur: à θ donné, $G(\theta)$ croît.

Vingt-deuxième résultat expérimental:

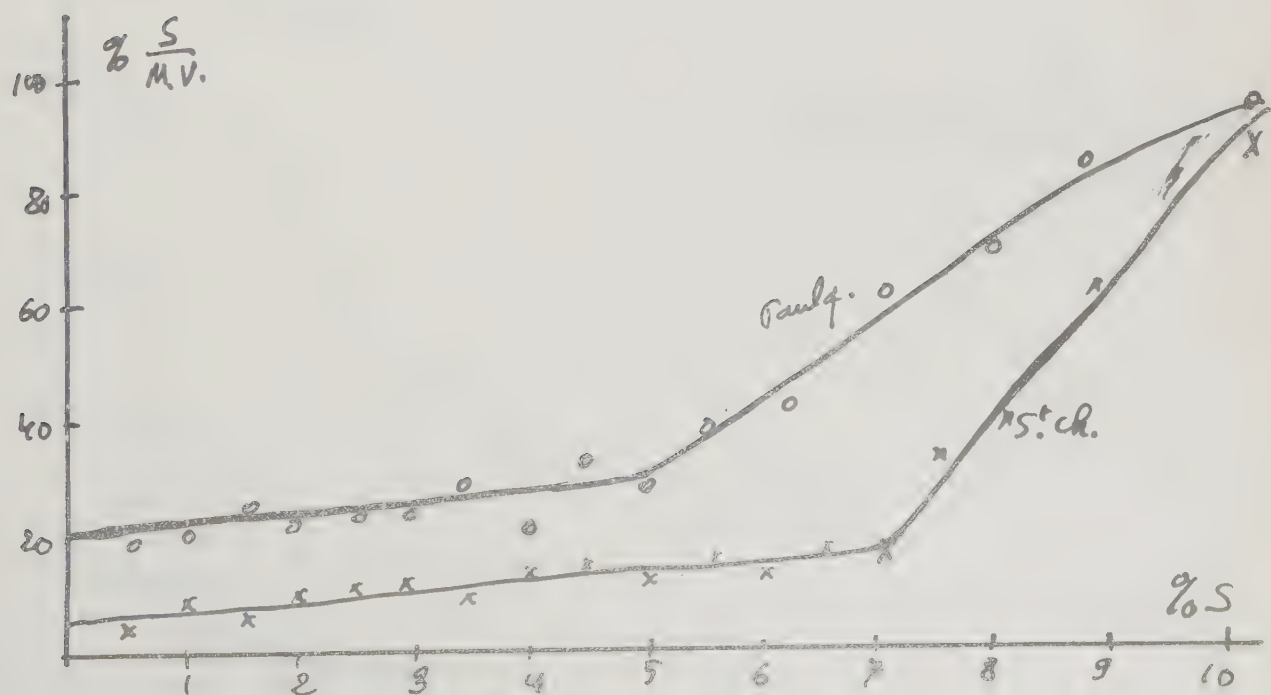
A une température donnée, pour une addition croissante de soufre il y a davantage de micelles détruites, cependant il existe une limite à cette action.

GRAPHIQUE 87
PERTES EN SOUFRE DE 0 A 200°C



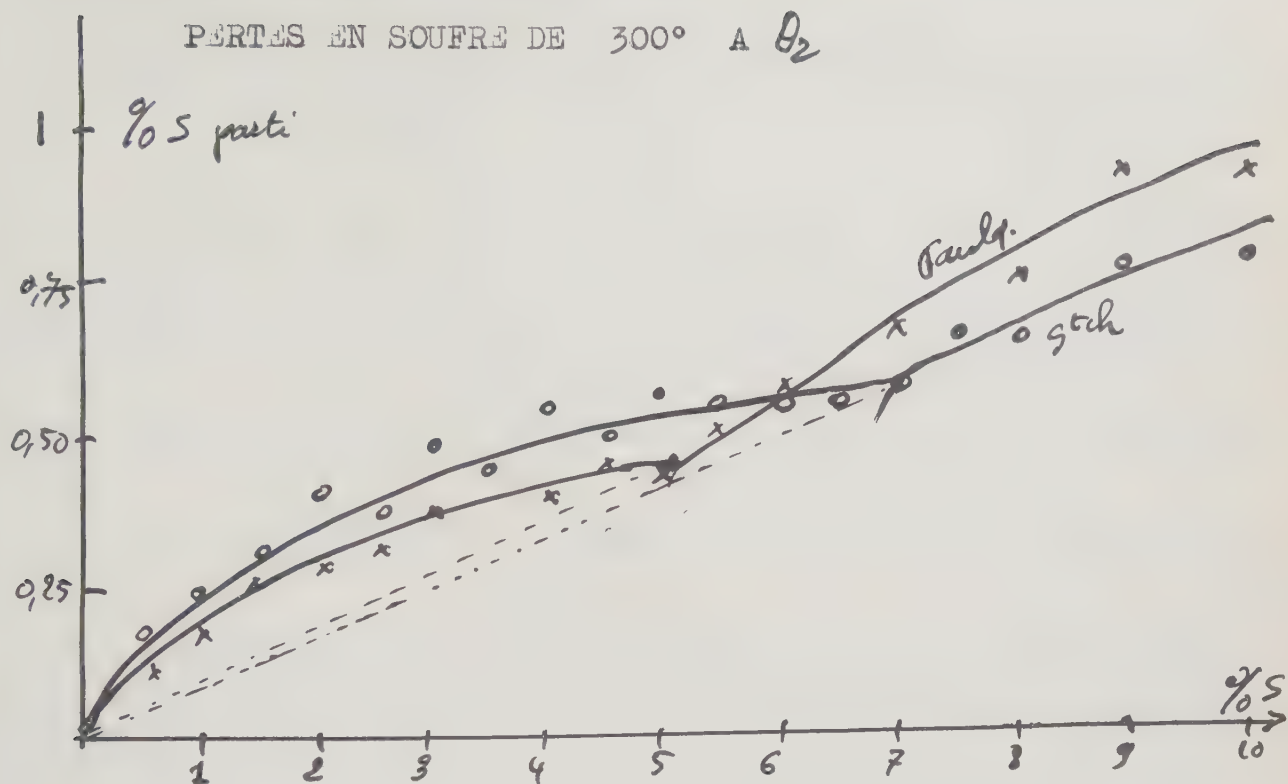
GRAPHIQUE 88

RAPPORT DU SOUFRE PARTI AUX MATIERES VOLATILES DE 200 A 300



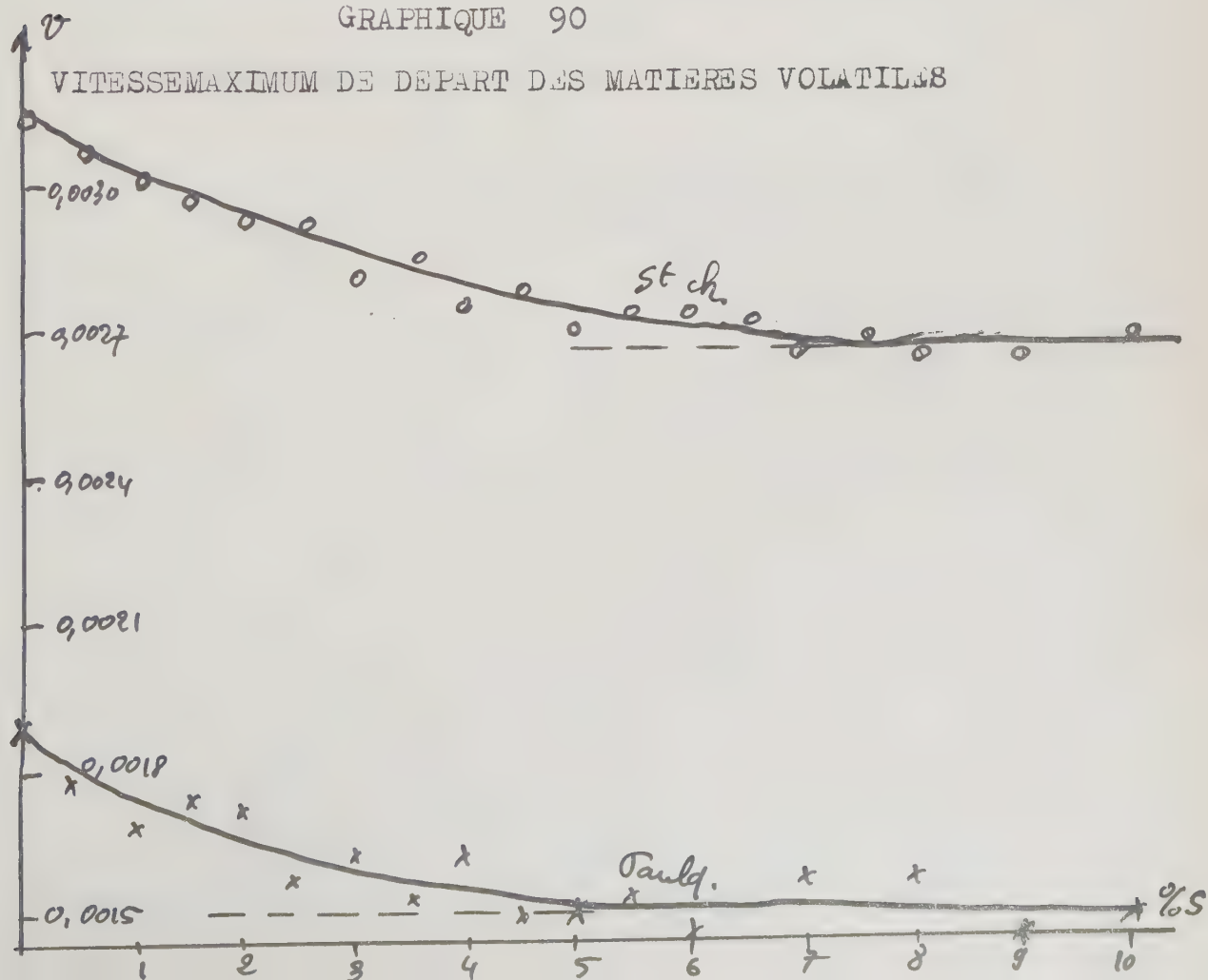
GRAPHIQUE 89

PERTES EN SOUFRE DE 300° A O_2



GRAPHIQUE 90

VITESSE MAXIMUM DE DEPART DES MATIERES VOLATILES



C. - CONSEQUENCES DE L'ACTION DU SOUFRE

En se reportant aux valeurs $N(\theta)$ et $G(\theta)$ établies dans le quatrième chapitre:

$$\frac{N(\theta)}{G(\theta)} = \frac{N}{G}$$

il s'en suit comme conséquence du vingt-deuxième résultat expérimental que le nombre de micelles prématurément libérées est une fonction de la teneur en soufre, nous désignerons ce nombre par N_s et nous poserons la relation linéaire: (donne les micelles prématurément libérées et parmi elles celles qui sont déjà détruites)

$$N_s = k \cdot S$$

où S est la quantité de soufre ajoutée ($S \leq 1$), quoique simple cette relation suffit pour rendre compte des phénomènes observés.

A la température θ le rapport des micelles fondues aux micelles détruites est:

$$\frac{u(\theta)}{v(\theta)}$$

mais maintenant il faut déduire les N_s micelles. A priori ces micelles peuvent être de celles qui fondent ou des autres vu que le soufre agit sur les chaînes indistinctement des micelles. La destruction prématurée de s micelles N_s fait varier v donc u , exponentiellement puisque la loi cinétique est exponentielle pour un premier ordre en fonction de la condensation initiale. $u(\theta)$ devient alors:

$$u_s(\theta) = [u(\theta)]^{\frac{N - N_s}{N}}$$

Si nous nous reportons à la formule du plastomètre

$$\alpha = \frac{k \varepsilon^2}{\varphi_0} \frac{N^{1+\lambda}(\theta) u^{1+\lambda}(\theta) [1 - w(\theta)] [N - N(\theta) u(\theta)]}{N^{1+\lambda}}$$

qui s'écrit à la température du maximum où $N(\theta_m) = N$

$$\alpha_{0M} = \frac{k \varepsilon^2}{\varphi_0} \frac{u^{1+\lambda}(\theta_m) [1 - w(\theta_m)] [1 - u(\theta_m)]}{1}$$

soit de façon approchée (puisque $u(\theta_m) \ll 1$)

$$\alpha_{0M} \neq k u_s^{1+\lambda}(\theta)$$

c'est à dire en fonction du soufre:

$$\alpha_{0M} = k [u(\theta_m)]^{1+\lambda} \frac{N - kS}{N}$$

avec les logarithmes décimaux:

(I25)

$$\log \alpha_{0M} = \lambda \frac{N - kS}{N} \log u_0(\theta_m) + \log k$$

où u_0 correspond à la valeur de $u_s(\theta_m)$ pour $S = 0$

La conclusion qui s'impose est que $\log a_m$ varie linéairement en fonction de la teneur en soufre, c'est bien ce qui a été observé jusqu'alors (graphique 50 page 59 et onzième résultat expérimental page 55). On y voit que la pente doit être inversement proportionnelle à N que nous avons calculé précédemment (tableau IV page 179), on a effectivement obtenu:

TABLÉAU XXVII

DETERMINATION DU COEFFICIENT h

		pente	N	pente $\times N$	h/N
Saint- CHARLES	0/6	-0,072	266	-19	0,029
SAINTÉ-FONTAINE	15/30	37	378	-14	15
PUITS VI	20/30	50	300	-15	20
WENDEL III	5/10	50	340	-17	28
SIMON N.L.	30/50	260	68	-18	100

L'accord n'est pas si mauvais si l'on se souvient de la dispersion des mesures au plastomètre GIESLER. (valeurs de la troisième colonne)

$$\text{Puisque } h = \frac{\text{pente} \times N}{\lambda}$$

h est une constante pour les charbons étudiés

Dix-huitième loi:

La quantité de micelles détruites parmi les micelles prématurément libérées par action du soufre est la même pour tous les charbon lorrains.

N.B. cette loi n'est valable que pour les petites additions de soufre car nous allons voir que l'action de ce dernier est limitée.

Il est bien évident d'après ce qui précède que $\log a_m$ est encore proportionnel à la perte de matières volatiles de 200 à 300° pendant l'effet 250 (graphique 91) puisque par (125) il est proportionnel à S lui-même proportionnel à cette perte (graphique 88).

Le gonflement a évidemment les variations inverses d'après la formule qui le relie à la plasticité.

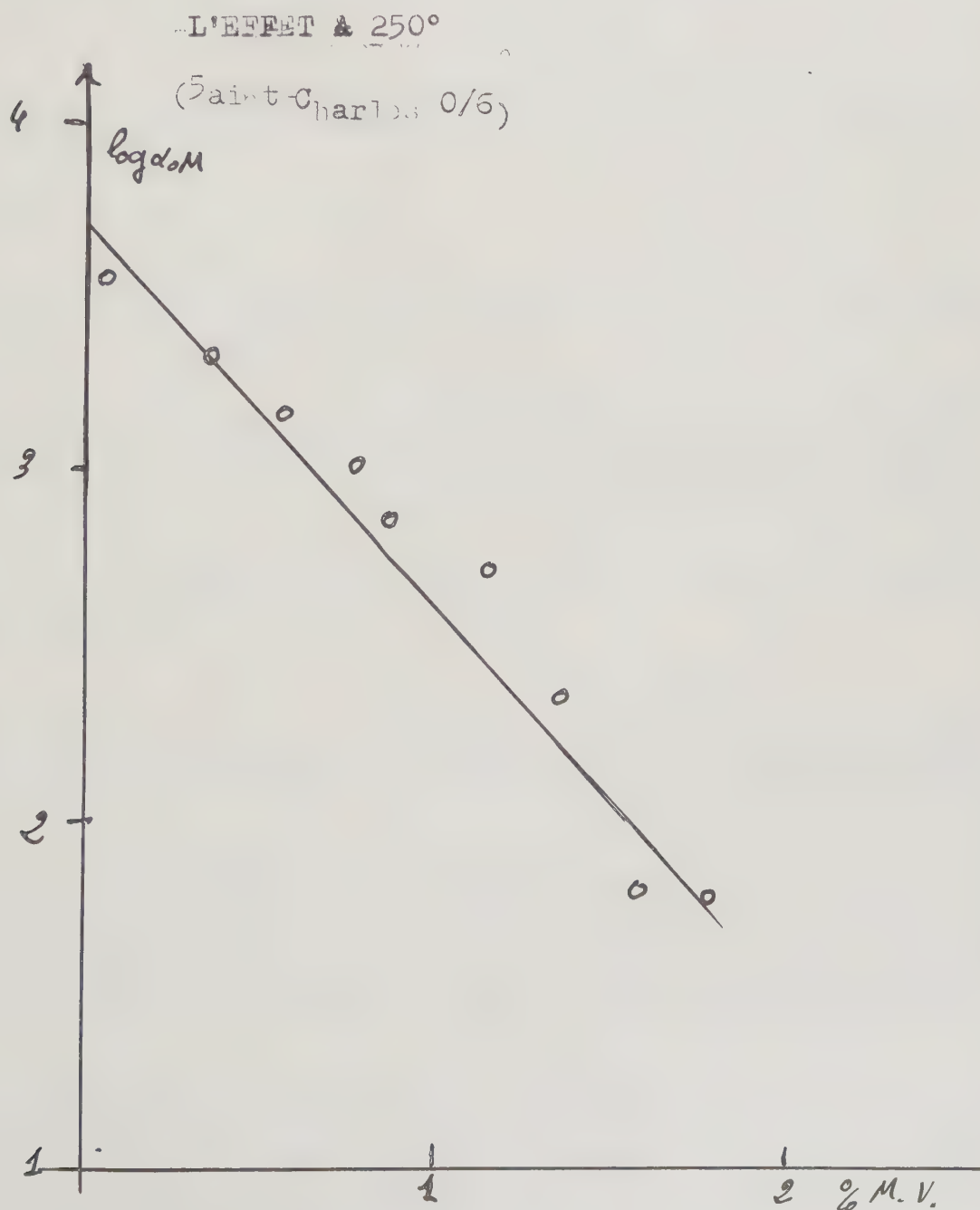
Pour la contraction c'est également simple: il y a eu des chaines prématurément détruites: elles n'interviennent plus dans le calcul de la contraction qui va donc diminuer avec les additions de soufre, c'est le dixième résultat expérimental (page 55), mais puisque celui-ci nous enseigne que la contraction est diminuée jusqu'à une limite non nulle, nous pouvons en conclure que:

Dix-neuvième loi:

Il existe dans les charbons lorrains des chaines réfractaires à l'action du soufre.

GRAPHIQUE 91

PLASTICITE EN FONCTION DE LA PERTE EN MATIERES VOLATILES PENDANT



Ce que nous allons voir est très schématique, mais c'est pour faire la généralisation de cette ébauche d'explication qu'il a fallu imaginer la théorie de la genèse des micelles avec toutes ses conséquences dont nous avons déjà exposé une partie. C'est surtout par gratitude vis à vis de la première idée que nous allons donner ce qui suit.

Schématisons le mécanisme à une chaîne c-c' et deux micelles A et B, elles sont libérées par la réaction:



A et B peuvent fondre vers 400°C puis se dissocier en deux autres micelles:



qui alors se soudent en une molécule C cellule des semi-cokes:



c-c', m₁, m₂, M constituant les matières volatiles. D'après les allures des courbes de vitesse de départ des matières volatiles m₁ + m₂ serait nettement plus important que M: la réaction (III) serait du type polymérisation par polycondensation.

Ajoutons du soufre, celui-ci va entraîner à une température plus basse la réaction de libération (I) en la modifiant selon une réaction d'addition sur la chaîne:



nous ferons ainsi à l'état libre les deux micelles A et B mais vers 250° vraisemblablement en dessous de leur point de fusion, elles vont donner A' et B' sans aider à former la phase plastique.

L'importance de la réaction (IV) sera évidemment proportionnelle au soufre ajouté: les matières volatiles dégagées par par des réactions (II) et (III) ramenées à 250° pour les micelles libérées prématurément par le soufre seront elles aussi proportionnelles au soufre ajouté avec une limite correspondant au nombre de groupes Ac-c'B sensibles au soufre: c'est le graphique 88 page 315.

Or les travaux récents en U.R.S.S. (58) ont établi sans discussion que le soufre ainsi ajouté partait sous forme d'hydrogène sulfuré, ils utilisent même ce procédé pour extraire l'hydrogène, mais ils remarquent qu'il reste toujours de l'hydrogène restant en teneur égale pour tous les charbons: ceux-ci ne se différenciant uniquement que par l'hydrogène entraîné par le soufre en fleur (à partir du mélange moitié soufre moitié charbon)

De tout ceci une conclusion se dégage: c'est qu'au-delà de 7% , la quantité de soufre n'a plus d'importance; nous associerons à un atome de soufre deux atomes d'hydrogène et cet hydrogène qui joue un rôle particulier sera appelé "hydrogène cokéfiant".

Faisons un calcul très simple: pour le Saint-Charles, l'hydrogène cokéfiant est à une teneur de:

$$7 \cdot \frac{2 \cdot 1}{32} = 0,4 \%$$

Cette valeur amène deux remarques:

1) - Elle est très faible vis à vis des matières volatiles: celles-ci ne jouent qu'un rôle de boursoufflement qui ne se traduira en gonflement que si la plasticité existe. Deux charbons de même teneur en matières volatiles (pratiquement tous les charbons lorrains) ne seront gras ou secs uniquement à cause de cette petite différence de 0,4 % peu visible sur l'ensemble des matières volatiles.

2) - il peut aussi paraître faible en valeur absolue, pourtant justifions-le. En gros les charbons sont à 84 % de carbone. Donc sur 100g de charbon nous avons 84/12 soit 7 atome-gramme de carbone et 0,4/1 atome-gramme d'hydrogène cokéfiant, donc un rapport de 1 à 6, ce chiffre de 0,4% signifierait donc une chaîne par noyau benzénique, il est donc trop élevé encore.

Tout ceci est vieux d'un siècle puisque REGNAULT (I) remarquait déjà que les charbons à coke avaient un petit peu plus d'hydrogène que les autres, et c'est aussi l'idée de l'hydrogène disponible (59).

E. - LES RESIDUS DE PYROLYSE

L'étude expérimentale des résidus de pyrolyse se mène de la façon suivante: on se sert de l'appareil utilisé pour le soufre. La nacelle contenant le charbon est mise dans le tube en pyrex, à l'intérieur du tube de réfractaire on fait régner la température désirée - qui est pour le charbon étudié comprise entre T_1 et $T_1 + \theta_2$ - dès que celle-ci est stabilisée, la nacelle est poussée dans le réfractaire où elle est maintenue soit 5 soit 10 minutes, puis ramenée pour refroidir dans le tube de pyrex (tout le temps que durent les opérations il y a une circulation d'azote). Ce résidu est ensuite mélangé à des teneurs variables à un autre charbon.

1°)- Etude du produit sans mélange:

Le but de cette opération est, on s'en rend compte de suite, de rompre les chaînes -tout ou en partie-. Comme on se trouve à une basse température, il suffit de se référer à la page 203 pour se rendre compte que la destruction des micelles a peu de temps de se faire pour $\theta=100$ en 10 minutes. Si l'on étudie la contraction pure du produit elle se trouve diminuée -approximativement- de la valeur qu'elle avait à la température du four, ceci pratiquement indépendamment de ce temps de séjour, du moins pour le début (tableau XXVIII)

TABLEAU XXVIII

CONTRACTION DES RESIDUS DE PYROLYSE

$t^{\circ}C$	$\mathcal{C}(t)$	$\mathcal{C}_5$	$\mathcal{C}_{10}$	$\mathcal{C}_{thé.}$
330	0	39,0	38,0	39,4
340	2,0	35,4	36,2	37,4
350	6,3	33,4	34,1	33,1
360	20,0	20,1	20,2	19,4
370	28,0	12,0	10,3	11,4
380	31,2	8,0	5,1	8,2
390	33,8	3,2	0	5,6
400	35,8	0	0	3,6
438	39,4	0	0	0

$\mathcal{C}(t)$ contraction à la température t ; $\mathcal{C}_{thé.}$ contraction totale calculée après pyrolyse à t
 $\mathcal{C}_5$ contraction totale après cinq minutes de pyrolyse à t
 $\mathcal{C}_{10}$ " " " dix " " " " "

Les courbes de thermobalance ne permettent pas de voir le départ prématuré des chaînes, car on enregistre déjà la destruction des micelles. Mais ce qui est important de constater c'est que le point de départ est en moyenne sur les quatre charbons étudiés ayant subi la pyrolyse à $T_1 + \theta_2$ abaissé de 30° .

Vingt-troisième résultat expérimental:

Des micelles ont un point de décomposition de 30° environ en dessous de T_1 .

Nous n'avons pas pu trouver de loi même approchée, pour les variations de θ_m . De façon générale le gonflement et la plasticité sont diminués. Mais ce que nous cherchions surtout dans ce chapitre c'est à dire la destruction des chaînes se trouve confirmé.

2°)- Etude en mélange:

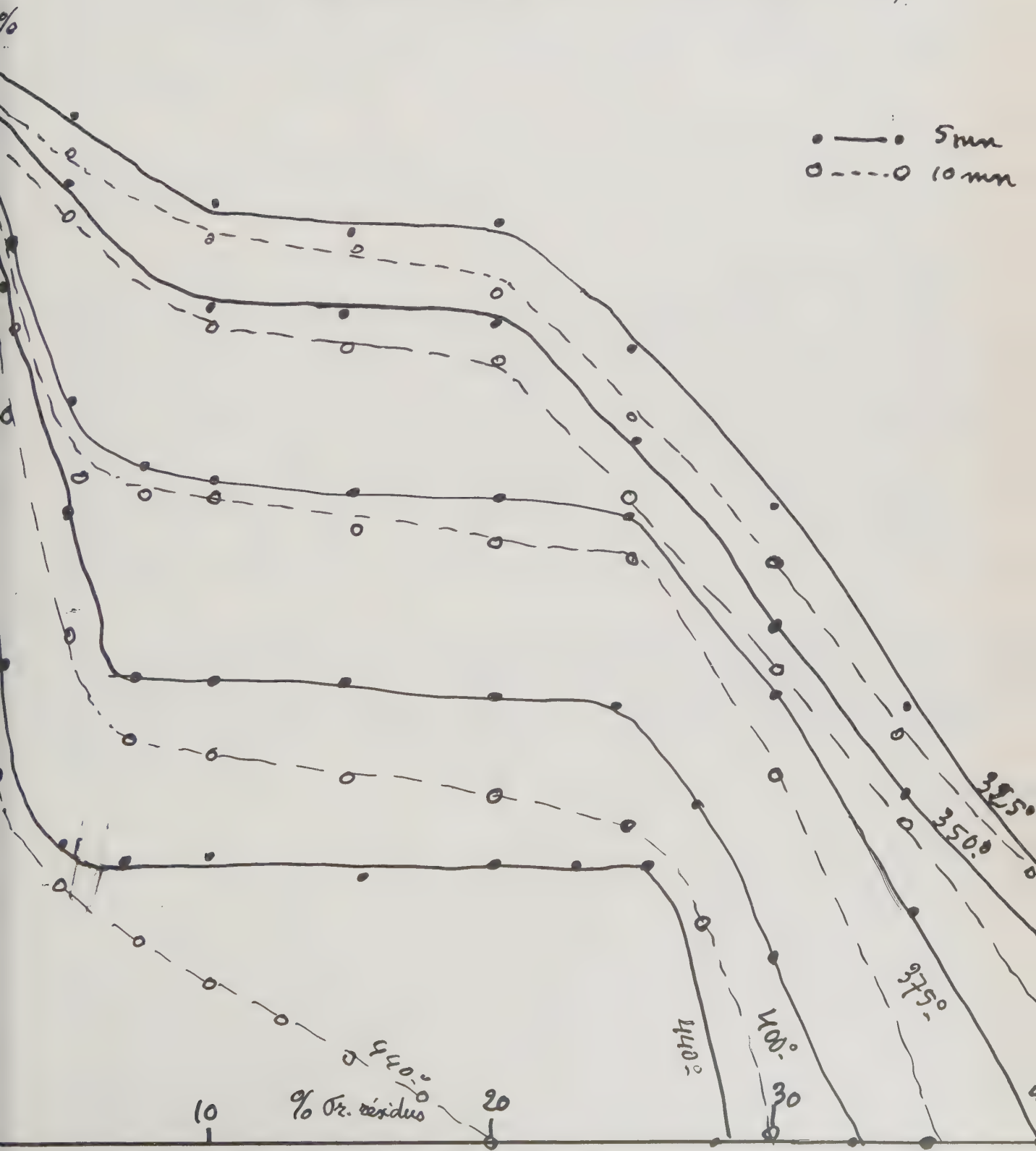
Sur le graphique 94 se trouvent reportés les gonflements -rapportés au charbon pur- de mélanges de Sainte-Fontaine avec divers résidus de pyrolyse du Freyming. Elles ont toutes la même allure: entre deux chutes brutales il y a un palier horizontal pratiquement indépendant de la durée de la pyrolyse mais d'autant plus grand (en variation exponentielle comme la libération des micelles) que la température de pyrolyse est voisine de $T_1 + \theta_2$.

Ceci est très normal car si les micelles du Freyming sont moins fusibles que celles du Sainte-Fontaine, leur apparition brutale en grand nombre retarde la décomposition de celles du Sainte-Fontaine, d'où une maintenance du gonflement malgré une diminution du nombre de micelles en principe fusibles.

GRAPHIQUE 94

GONFLEMENTS DU SAINTE-FONTAINE EN MELANGE AVEC LES RESIDUS DE

PYROLYSE DU FREYMING ($T_1 = 910$ $T_1 + \theta_2 = 440^\circ\text{C}$)



Cette idée de la contraction composée provient de résultats d'expériences ayant en réalité à l'origine un autre but. Il s'agissait de savoir si deux charbons présentant un faible gonflement sous pression, mis en mélange sous cette pression allaient donner un gonflement supérieur. C'est ainsi qu'il fut trouvé pas des recherches expérimentales systématiques que le mélange 65% La Houve 30/50 et 35% Folschwillar 10/20 donnait un gonflement égal à la contraction sous 20 Kg/cm², alors que chacun de ces charbons pris séparément sous cette pression ne donnait qu'une contraction.

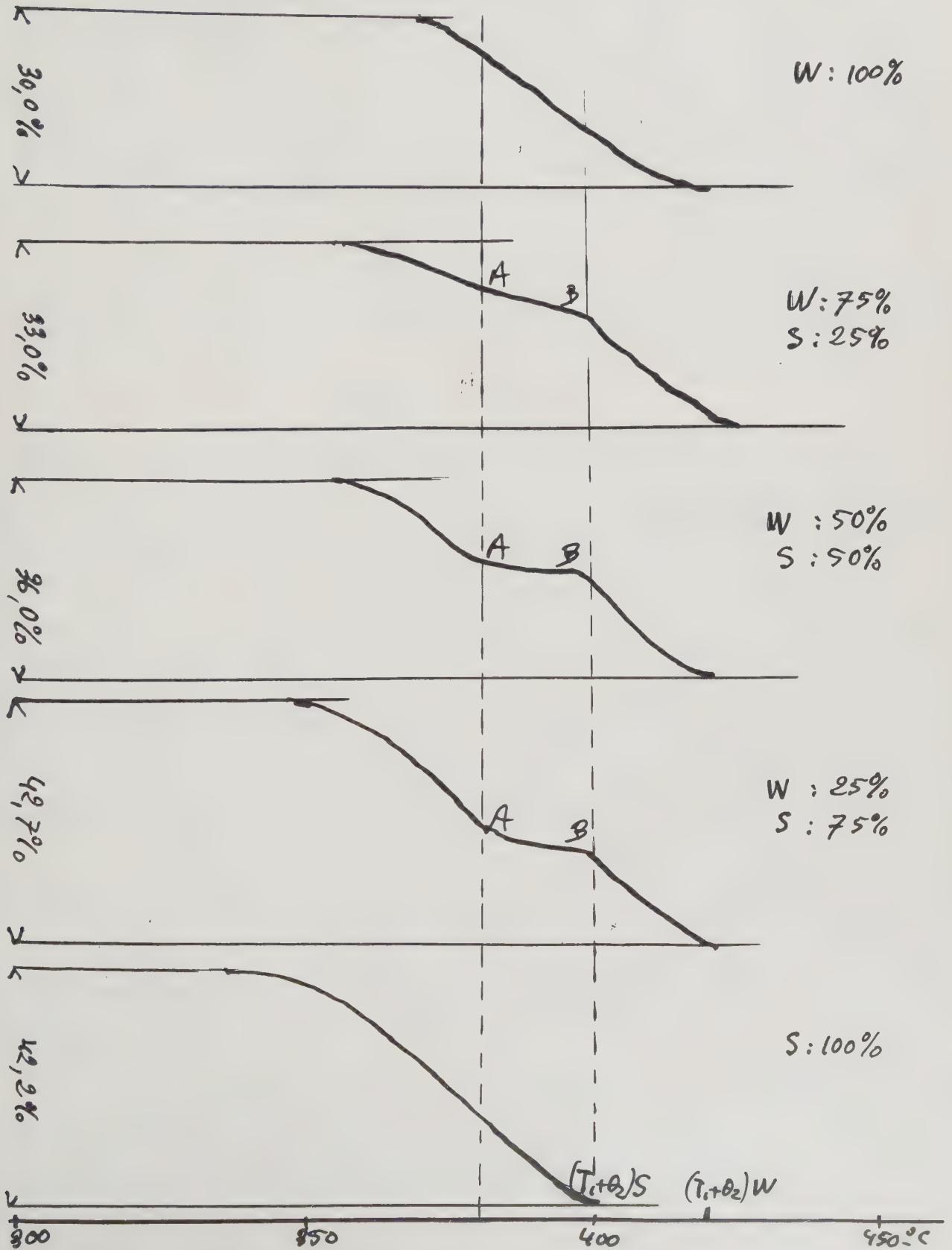
Par contre avec le La Houve 30/50 et le Wendel 0/7 on observe un résultat curieux dit de la contraction composée, il se trouve que sous 24,1 Kg/cm² ces deux charbons conduisent au volumètre LONGCHAMBON aux courbes de contraction du graphique 95.

L'explication est aisée: il se trouve qu'au mélange moitié-moitié entre 385° et 400°C les deux charbons libèrent simultanément leurs chaînes; comme la valeur de $p\theta$ pour le Wendel utilisé a été déterminée égale à 0,0310 contre 0,0174 pour le Simon, quoiqu'alors pour le Simon ($T_i = 315^\circ\text{C}$) θ varie de 70 à 85 et pour le Wendel ($T_i = 343^\circ\text{C}$) θ de 42 à 57 les produits $p\theta$ sont grossièrement égaux dans cette zone; il y a autant de chaînes libérées à chaque température dans les deux charbons. Il suffit par conséquent d'imaginer que les chaînes longues du Simon qui ne sont plus stables sur les micelles de ce charbon vont remplacer les chaînes courtes du Wendel qui ne sont plus stables alors que les longues le sont encore sur les micelles de ce charbon: voilà pourquoi en A B nous avons une contraction atténuée qui reprend son allure normale dès que les chaînes du Simon ont été toutes libérées.

Aux autres mélanges l'un des charbons l'emportant le phénomène est moins net. Aux pressions inférieures il y a début de destruction des micelles: impossibilité d'une refixation totale: il faut une certaine pression qui retarde la décomposition. Aux pressions supérieures le Simon commence à gonfler, le phénomène est masqué.

COURBES DE CONTRACTION DE MELANGES DE SIMON 30/50 ET DE WENDEL 0/7

AU VOLUMETRE LONGCHAMBON SOUS $24,1 \text{ Kg/cm}^2$



G. - LA MIGRATION DES CHAINES

Pour être plus certain l'expérience a été refaite d'une autre façon. Le centre d'un tube en réfractaire était placé au centre d'un four horizontal de laboratoire, et rempli d'un charbon que nous désignerons par G, au niveau de la sortie du four se trouvait un autre charbon que nous désignerons par R, en quantité cinq fois moins importante (les deux charbons doivent être à moins de 1 cm l'un de l'autre). Un couple était placé au centre de chaque charbon pour avoir une idée des températures. Un balayage d'azote ramenait les matières volatiles issues de G vers R. Ce montage permettait d'obtenir environ 30° de moins dans G par rapport à R. (on charge le tube et on le place dans le four préalablement amené à la température voulue, l'essai dure 10 minutes).

Le charbon R ainsi traité était soumis au dilatomètre et au plastomètre. Ce montage expérimental assez rudimentaire n'a pas toujours conduit à des résultats concluants, nous n'avons pas eu le temps de le perfectionner, mais donnons quand même quelques valeurs

TABLEAU XXIX

RESULTATS DE MIGRATION DE CHAINES

G	t de G	R	t de R	gonflement pur rot. max;			
				avant	après	avant	après
Ste-Fontaine	410	Freyning	378	38,9	42,3	138	170
Ste-Fontaine	430	Freyning	388	38,9	50,2	138	160
Freyning	410	Ste-Fontaine	372	58,2	55,1	3.300	3.200
Freyning	430	Ste-Fontaine	385	58,2	52,0	3.300	3.050
Wendel III	410	Freyning	376	38,9	52,3	138	200
Wendel III	430	Freyning	390	38,9	54,2	138	190
Wendel III	410	Ste-Fontaine	379	58,2	63,4	3.300	3.600
Wendel III	430	Ste-Fontaine	392	58,2	62,3	3.300	3.400

Les températures où la contraction devient visible sont dans tous les cas relevées de 15°. Cela peut s'expliquer assez bien. Dans G où la température est plus élevée il part des chaînes longues qui sont encore stables sur R qui abandonne des chaînes courtes. Le fait que l'on place voisins les deux charbons, R moins abondant que G, permet de placer R dans une ambiance des chaînes longues qui se fixent immédiatement sans laisser les micelles se détruire.

Lorsque l'on fera le dilatomètre et le plastomètre sur R celui-ci verra toutes ses chaînes se rompent dans un petit intervalle de températures: il y aura une brutale libération de l'ensemble des micelles, tout se passe comme si nous avions une loi de chauffe plus élevée: gonflement et plasticité sont accrus.

- Chapitre treizième -

--oOo--

- Les problèmes à résoudre -

--oOo--

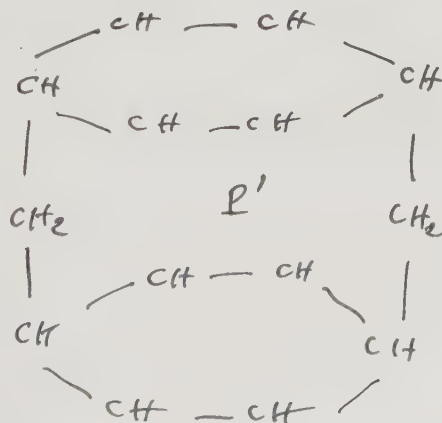
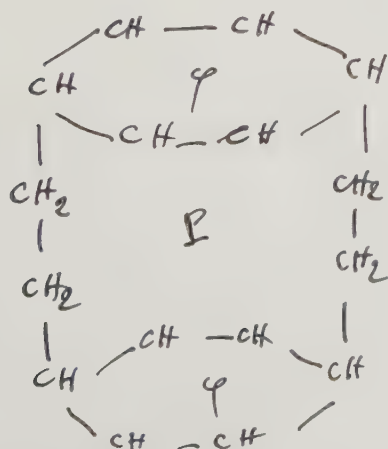
Ce travail s'est contenté des études regardant en premier chef la carbonisation industrielle, c'est à dire la plasticité, l'effet Armu, le départ des matières volatiles.

D'autres problèmes intéressants la science même du charbon n'ont même pas été effleurés, mais indiquons quand même que les résultats connus peuvent se relier à cette théorie de la genèse des micelles.

Les différentes espèces pétrographiques pourraient être regardées comme étant de structures différentes, exactement comme en Minéralogie, les micelles jouant le rôle des atomes et les chaines des liaisons. Ainsi un constituant pétrographique serait à structure tétraédrale comme le diamant, un autre à structure hexagonale comme le graphite. Il reste alors à étudier les propriétés optiques de ces divers modèles exactement ce que SCHUYER (60) l'avait fait pour déterminer la constante diélectrique, l'indice de réfraction et la conductance à partir des "clusters" de vitrinite.

Pour simplifier disons que les micelles sont exclusivement de caractère aromatique, c'est à dire caractérisées par un atome H pour un atome de C, et que les chaines sont de caractère aliphatique: deux atomes H pour un atome de C. On conçoit alors que plus dans un charbon donné les micelles seront grosses ou nombreuses vis à vis des chaines, plus le rapport C/H sera croissant en corrélation avec le rapport Caromatique / Caliphatique; c'est ce qu'ont trouvé KOZIMA et ses collaborateurs (61) en se basant sur des analyses de structures aux rayons I. R.

La porosité même serait interprétable en considérant comme pore le volume limité par les chaines et les micelles. Prenons un exemple extrêmement simplifié dans le plan, on pourra le refaire dans l'espace



Soit par exemple, structure de gauche, deux noyaux aromatiques liés par deux chaines aliphatiques à deux carbones, nous avons une porosité P et un rapport

$$\frac{H}{C} = \frac{20}{16} = 1,25$$

Dans le cas de droite les chaines sont à un carbone, la porosité P' est manifestement inférieure à P et alors

$$\frac{H}{C} = \frac{14}{16} = 1,14$$

Nous arrivons donc à une diminution de la porosité avec le rapport H/C ainsi que WU l'a mesuré (62) . ceci est le système des micropores signalé par VAN KREVELLEN (63) et qui n'a rien à voir avec les macropores dus à l'arrangement du charbon.

---oOo---

- Chapitre quatorzième -

---oOo---

- Applications générales à la carbonisation -

---oOo---

Dans ce court chapitre qui servira de conclusion nous n'avons pas l'ambition de résoudre le problème de la carbonisation industrielle, nous nous contenterons d'indiquer les lignes de force du problème. Restera dans chaque cas à traiter la question avec les valeurs numériques qui lui sont propres.

"La plasticité consiste en un ramollissement du charbon à certaines températures se traduisant par une déformation des grains solides jusqu'à ce qu'ils deviennent plastiques ou même parfois liquides. Simultanément il se produit une décomposition de la matière organique qui constitue le charbon accompagnée du départ des produits volatils.

"La plasticité se produit pour les charbons dans un certain intervalle de température et les points de début de fusion et de resolidification, sont des températures caractéristiques liées au rang du charbon et aux conditions expérimentales. Un changement de ces conditions par exemple une augmentation de la vitesse de chauffe, est accompagné par une modification des températures caractéristiques de la plasticité

"Une particule de charbon chauffée en une atmosphère non oxydante, commence à fondre à une température proche du début de plasticité. Les arêtes aiguës de la particule commencent à s'arrondir. Lorsque la température continue de s'élever, le grain entier forme une sphère comprenant une masse de charbon "fondu" soufflé par l'agitation des gaz produits. Au point final de la plasticité la masse se resolidifie en une croûte sphérique. Les bulles de carbone résultant de la carbonisation rapide d'une petite particule de charbon étaient nommées cénosphères par le Dr SINNATT.

"Lorsque la poudre de charbon forme un dépôt libre et non comprimé et qu'on la chauffe, les particules plastiques sphériques peuvent se mettre en contact, conservant leur forme sphérique après la resolidification et produisant une structure finale fragile

"Par contre lorsque le charbon est comprimé les particules de charbon sont intimement rapprochées et les grains individuels après être devenus plastiques perdent leur forme sphérique, fondent ensemble et forment la masse poreuse homogène qui est le vrai coke. De même la pression peut s'élever dans la masse plastique par l'agitation des gaz.

"Lorsque la masse comprimée de charbon est chauffée seulement sur une seule face une couche plastique de charbon fondu se forme. Cette couche plastique est limitée par deux surfaces isothermes l'une étant celle du front avançant de plasticité l'autre celle de la température de resolidification. Ces deux surfaces isothermes avec le charbon fondu formant une couche plastique se déplaçant en s'éloignant de la source de chaleur vers le charbon froid que la chaleur pénètre."

Nous nous sommes permis de recopier ces lignes extraites d'une communication du Professeur NADZIAKIEWICZ de l'Institut polonais du charbon (64). Si l'a fallu citer intégralement le début de cette communication c'est en raison même de la densité du texte qui ne se laisse nullement résumer, si un sommaire en est impossible, dégageons une à une les idées pour construire le plan de ce chapitre.

1°)- Les cénosphères:

Il peut paraître paradoxal à qui ne réfléchit pas qu'un gateau pilonné remplisse très vite rapidement la cellule d'une batterie de fours à coke. Le fait que le gateau perde les 8 à 10 % d'eau nécessaire au pilonnage est à rejeter: bien avant que toute cette masse d'eau soit évaporée, il s'est formé une croûte de coke déjà suffisamment importante pour maintenir contre tout éboulement. Une pure dilatation thermique ne suffit pas à expliquer cette augmentation de 2 cm: une application numérique même grossière suffit à le prouver: 2 cm pour 40 cm en 1.000° suppose un coefficient de dilatation thermique de $0,5 \cdot 10^{-4}$ or l'ordre de grandeur pour les solides se trouve vers 10^{-6} .

Par contre l'idée des cénosphères résultant d'une carbonisation rapide de toute la face du gateau en regard des piédroits à 1.200° explique ce remplissage très rapide, et le gateau prend appui sur le piédroit. Il se trouve que l'on ne retrouve plus ces granules brillants sur le coke au défournement. Il y a eu transformation en ce produit communément appelé coke, c'est TESNER qui en a donné l'explication (65); la couche en période de carbonisation dégage des hydrocarbures, ceux-ci sont dans un état naissant donc activé, ils se décomposent sur les cénosphères pour les resouder (TESNER estime que 5 à 10 % du coke en masse provient de ces produits de cracking) et ce serait d'après lui la valeur de cette soudure qui déterminerait la valeur du M_{10} qui proviendrait des cénosphères mal ressoudés entre eux.

N.B. On peut remarquer parfois sur la face du "chou-fleur" une petite croûte de quelques mm très friable qui se détache à l'origine ce sont des cénosphères non ressoudés.

2°)- La couche plastique:

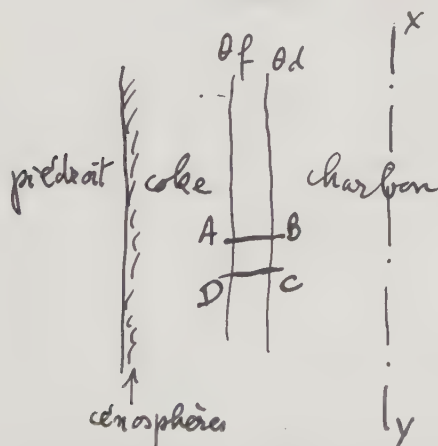
Dès qu'il y a appui sur les piédroits, nous avons: du côté face chaude une couche d'un produit de transformant en coke par dépôt des produits de cracking des matières volatiles, donc avec variation du volume réel vers une porosité moins grande, mais en gardant son volume apparent, du côté froid le charbon. Entre les deux se trouve une épaisseur de matière en pleine évolution, c'est la couche plastique. Cette épaisseur varie avec le charbon donc aussi les mélanges, le Professeur NADZIAKIEWICZ a déterminé que, pour les charbons entrant habituellement dans la pâte à coke les limites en étaient 5 (pour 6II en classification de GENÈVE) et 38 mm (pour les charbons 635). Les mesures faites par lui ont montré que cette épaisseur dépend de la vitesse de chauffe. Or rappelons

que nous avons montré que θ_d était indépendant de la loi de chauffe (trente-troisième énoncé, page 228), et θ_f croissait avec la vitesse de chauffe (trente-quatrième énoncé, page 229) et ce sont bien les résultats de VAN KREVELLEN cités par cette publication (66)

3°)- La compression:

Ainsi qu'il est signalé dans le texte qui a été reproduit la pression favorise la formation du coke. CHAIRO (67) en était arrivé aux mêmes conclusions. Prenons la carbonisation au bout d'un certain temps, sur la figure 59 est représentée une coupe du gâteau. Vu que le phénomène de compression est symétrique le plan axial X-Y est fixe sur la partie gauche nous avons le coke, sur partie droite le mélange enfourné. Découpons dans la couche plastique l'élément de volume ABCD, on peut l'assimiler à un échantillon mis au volumètre: après contraction il y a gonflement, si celui-ci dépassait la contraction il y a augmentation de volume, mais puisque il y a appui sur le piedroit cette variation de volume empêchée se transforme en un développement de pression. Et nous avons vu que l'augmentation de la pression finit par faire décroître le gonflement, la pression qui régnera finalement à l'équilibre sera celle ramenant le gonflement à la valeur de la contraction (cette pression interne est à l'origine par sa transmission de la poussée sur les piedroits, c'est une façon d'aborder cette question fort controversée).

Figure 59



Il s'en suit que ce phénomène ne peut se développer que si le gonflement est supérieur à la contraction, dans le cas où l'écart est faible, si le mélange n'est pas pilonné, la couche de charbon pourra un certain temps "encaisser" cette faible augmentation de volume: une partie du coke ne sera pas formé sous pression il sera mauvais. C'est l'origine de la méthode de pilonnage pour les mélanges à base de charbons lorrains décrite par MOUSSU (69), JULY (70), DERUELLE (71). Nous avons également vu que le développement du gonflement sous pression était d'autant plus endothermique que la pression appliquée est forte, or cette pression finale sera d'autant plus forte que la densité de pilonnage sera grande, c'est bien ce que FOCH (71) signalait: la durée de cuisson croît avec le pilonnage.

4°) La fissuration:

La théorie de la fissuration a eu son berceau au CERCHAR (72), rappelons qu'elle consiste à étudier la position du point de resolidification par rapport à la contraction qui suit le passage à l'état plastique. Voilà pourquoi nous sommes intéressés à la détermination des variations de θ_f .

A cette idée de la fissuration on peut associer l'influence de la granulométrie (73) (74). Nous avons étudié les mélanges en les supposant parfaits, ce qui était le cas avec la finesse de broyage des essais de laboratoire, mais dans un broyage industriel il faut faire intervenir un coefficient tenant compte de la surface de contact (75). Mais il y a une autre question à voir: si nous avons des infusibles, schistes en particulier, dont la dimension est supérieure à la largeur de la couche plastique, ils empêcheront celle-ci de jouer son rôle de "lubrifiant" voulu par la théorie de la fissuration. Le broyage doit donc être d'autant plus fin que la zone plastique est faible (toutefois il y a une limite: si les schistes sont du point de vue probabilité répartis comme la maille de fissuration ils sont sans conséquence)

5°) La migration des chaînes:

Si nous nous reportons à ce que nous avons vu à la fin du douzième chapitre (page 317) il résulte qu'un phénomène très important se produit lors de la carbonisation industrielle: la migration des chaînes qui fait que très rapidement le mélange arrivant en cokéfaction a des propriétés meilleures que celles du mélange effectivement enfourné. Cette notion aurait donc à être étudiée systématiquement.

6°) Conclusion finale:

En utilisant un dilatomètre, un plastomètre, une thermobalance, des appareils simples montés sur place selon la nécessité du développement des idées, un peu de matière grise et l'absence de formalités administratives (ce dont nous savons grès à M; le Directeur CHENIN de nous en avoir dispensé), nous sommes arrivés à l'idée que les micelles préexistaient dans la houille - d'où la possibilité de les mesurer aux R X - quoique l'on puisse regarder le charbon comme une macromolécule constituée par des groupes aromatiques liés par des chaînes aliphatiques.

Or actuellement on revient à l'idée des bitumes, produits liquides qui apparaissent dans la houille au cours de son chauffage. Mais d'après ce qui précède ce ne sont autres que les micelles entrant dans la fonction $\mu(\theta)$. Et nous avons montré que ce nombre était effectivement variable suivant les actions des agents physiques (loide chauffe, pression) ou chimiques (soufre, oxydation) ou les mélanges, ce qui serait incompatible en supposant les bitumes de nature différente du reste du charbon.

Cette fonction semble encore dépendre des composés pétrographiques puisque HOENE et HOFFMANN (76) ont trouvés des courbes dilatométriques avec affaîssement et fluage en isolant certains composants pétrographiques. On comprend également que la chute de plasticité est causée par un dégazage trop rapide qu'en augmentant ν diminue μ (77).

Les travaux et recherches que nous avons menés sous la direction de Monsieur le Professeur Louis Longchambon, assisté par Monsieur le Professeur J. Bolfa, pour les Houillères du Bassin de Lorraine conduisent donc à énoncer la thèse suivante:

La houille est formée de micelles, c'est à dire d'ensembles de carbures cycliques essentiellement aromatiques, reliés entre eux par des chaînes aliphatiques.

Le phénomène de la fusion passagère, précédé par la destruction thermique des carbures aliphatiques, prend des allures diverses dépendant du rapport entre les vitesses de fusion et de décomposition des carbures cycliques; on peut influencer sur ce rapport selon les lois qui ont été déterminées au cours de ce travail et ainsi modifier à priori les conditions de cokéfaction d'un charbon

Nancy, le 17 JUIN 1.957

N.B. Ce travail a été commis par pure distraction de l'esprit, mais devant le problème de l'écoyement du charbon, j'ai jugé qu'il pourrait peut-être servir modestement, et la décision fut prise de le mettre dans le domaine public.

BIBLIOGRAPHIE

1	REGNAULT	ANNALES DES MINES	3	I.837	I6I
2	SEYLER	PROC. WALES INST. ENG		I.93I	547
3	HILT	SITZBER AACH BEZ VER		I.873	
4	AUDIBERT	COMPTES.RENDUS AC. SC.		I.925	25/I
5	ARNU	REVUE IND. MINERALE	I5	I933	AVRIL
6	GIESELER	GLUECKAUF		I.934	I78
7	HOLLINGS	JOURNAL GAS LIGHTING		I.9I4	9I7
8	KAZAN	AC. SC. U.R.S.S.		I.955	
9	NELSON	B.C.U.R.A.	N°IO	I.955	502
IO	GLASS	FUEL	N°3	I.955	253
II	L.LONGCHAMON	COMPTES RENDUS AC. SC.			
I2	LONGCHAMON&SCHIFF	THESE UNIVERSITE NANCY		I.938	
I3	KREULEN	CHEM.WEEK BLAD		I.934	3I
I4	HOPPLER	GAS UND KOHLE		I.94I	I000
I7	VAN KREVELEN	COAL SCIENCE (edité ELSEVIER P. II3)			
I5	BLAYDEN JONSON RILEY	B.C.R.U.A.		I.934	
I6	BANGHAM HIRST	FUEL		I.949	23I
I8	VAN KREVELEN	FUEL		I.954	79
I9	VAN KREVELEN	BRENNSTOFF CHEMIE		I.953	I67
20	SCHUYER VANKREVELEN	FUEL		I.954	I76
2I	HIRSCH	PROC. ROYAL SOCIETY		I.954	A226
22	CANNEN	TRANS. FARADAY SOC.		I.945	272
23	ORCHIN	U.S. BUREAU OF MINES		N°505	I.95I
24	CANNEN	NATURE		I.953	308
25	BROWN	JOURN. CHEM. SOC.		I.955	744
26	VAN VUCHT	FUEL		I.955	50
27	GORDON	NATURE		I.952	3I7
28		FUEL		I.955	29
29	CHERMIN	FUEL		I.957	
30	GEORGIADIS	CHALEUR ET INDUSTRIE		I.956	DEC.
3I	VAN KREVELEN	FUEL		I.956	
32	VAN KREVELEN	FUEL		I.956	
33	VAN KREVELEN	FUEL		I.95I	

34	BOYER	64° CONGRESA.T.G.	I.952	
35	FITZGERALD	FUEL	I.956	I78
36	SCHWARZ	CONGRES A.T.G.	I.955	
38	PASCAL	CHIMIE MINERALE ED. I.932 T 2		76
37	BREVET I.008.804			
39	GRAFTE	Z.ANGEW. CHEM.	I.921	509
40	BECKER	ANN.	I.876	I80
41	VAN KREVELEN	FUEL	I.957	I35
42	CHALISHAZAR	FUEL	I.957	I27
43	WARD	CONF DE HEERLEN	I.955	
44	DRYDEN	J. OF INST. OF FUEL	I.957	I93
45	HAWKELEY	BR. J. APPLIED PHYSICS	1.954	51
46	VAN KREVELEN	COAL SCIENCE page 291		
47	SCHOR VAN KREVELEN	ENERGIE	1.952	7
48	J.H. GRANVAL	CHAL. & IND.	348	198
49	BOYER	CHAL. & IND.	352	324
50	CASSIE	TRANS. FARADAY SOC.	1 945	450
51	DOLE	J. CHEM. PHYS.	1 948	25
52	IERMUSIAUX	CHIM. & IND.	1 957	517
53	COMMUNICATION	THE GAS WORLD	1 957	720
54	STEPHENS	FUEL RESEARCH (AUSTR.)	1 957	129
55	MAZUNDAR	J. OF SCI. & IND. RES.	1 957	275
56	BROOKS	J. OF INST. OF FUEL	1 956	82
57	JACKSON	FUEL	1 956	212
58	MEDVEDIEV	C.R.AC. SC. URSS	1 956	129
59	RAMMLER	ENERGIE TEKNIK	1 955	546
60	SCHUYER	CONF. INT. DE HEERLEN	1 955 2 Mai	
61	KOZIMA	J. CHEM. SOC. JAPON P.C.S.	1 956	1432
62	WU	SYMPESTIUM DE NEW YORK		
63	VAN KREVELEN	COAL SCIENCE		128
64	MADZIAKIEWICZ	COKE AND GAS (trad. CERCHAR 639.57)	1 957	197
65	TESNER	C.R. AC. SC. URSS	1 956	620
66	VAN KREVELEN	FUEL	1 956	462
67	CHAPIRO	KOKS I KHIMIA	1 957	16
68	DERUELLE	COM. CENT. IND. MIN.	1 955	PARIS
69	MOUSSU	INDUSTRIE MINERALE		
70	JULLY	COM. 72 C. A.T.G.	1 955	STRASBOURG

71	FOCH	COM. 72 C. A.T.G.	1 955	STRASBOURG
72	LOISON-BOYER	COM. CENT. IND. MIN.	1 955	PARIS
73		GAS & WASSERFACH	1 955	557
74	CHARVAT	PALIVA	1 956	40
75	BOYER	CONF. INT. DE HEERLEN	1 955	
76	HOEHN HOFFMANN	BRENNSTOFF CHEMIE	1 954	202
77	GILLINGS	GASWORLD (COKING SECT.)	1 956	25

--oOo--

Pour tous les renseignements relatifs à ce texte,
écrire à :

M. ROYNETTE
Ingénieur à la Direction Technique
des Usines DUNLOP
Rue de Pasquis
MONTLUCON (Allier)

